

FAKULTA TEXTILNÍ



Studijní program: N3106

Studijní obor: N3106 Textilní a materiálové inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

VÝVOJ METODY ÚPRAVY VLÁKENNÝCH FILTRŮ POMOCI OXIDŮ KOVU

**THE DEVELOPMENT OF THE METHOD OF ADJUSTMENT OF FIBROUS FILTERS
USING METAL OXIDES**

Bc. Lucia Pořáková

Vedoucí diplomové práce: Ing. Ganna Ungur

Konzultant diplomové práce: Ing. Jakub Hrůza, Ph.D.

Rozsah práce:

*Počet stran textu:*79

*Počet obrázků:*32

*Počet tabulek:*6

*Počet grafů:*17

*Počet příloh:*3

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

ORIGINÁL ZADANIA

POĎAKOVANIE

Rada by som sa na tomto mieste poďakovala všetkým, ktorí mi pomáhali pri vypracovaní diplomovej práce, a to či už s praktickými radami, alebo psychickou podporou.

Konkrétne by som poďakovala mojej vedúcej diplomovej práce Ing. Ganne Ungur z Katedry netkaných textílií a nanovlákných materiálov a konzultantovi Ing. Jakubovi Hrůzovi, Ph.D. za nenahraditeľnú podporu, odbornú pomoc a cenné rady.

Nakoniec by som rada poďakovala svojej rodine, ktorá ma počas celej dĺžky štúdia psychicky podporovala.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá modifikací filtračních nanovláknenných materiálů oxidy kovů pro přidáním katalytických vlastností. Rešeršní část se zabývá nekatalytická a katalytickými procesy využívány pro čištění plynů a kapalin. Práce se zabývá využitím katalýzy, zejména heterogenní. Experimentální část diplomové práce se zabývá výrobou nanovláken a modifikací roztoků z polyuretanu obsahující oxidy kovů: oxid cínatý SnO_2 a oxid chromičitý CrO_2 . Nanovláknena jsou získány pomocí technologie Nanospider. Vyrobeno nanovláknenné vrstvy byly určeny pro katalytické čištění vzduchu.

Klíčová slova: katalýza, oxidy kovů, filtrace, nanovláknena.

ANNOTATION

This thesis deals with the modification of nanofibrous filters by metal's oxides to impart catalytical properties. Theoretical part deals with the introduction to noncatalytic a catalytic process used for purification of gases and liquids. Work describes the using of catalysis, especially heterogeneous. The methods of production of nanofibers and modification of polyurethane solution containing tin oxide (SnO_2) and chromium oxide (CrO_2) are in the experimental part of thesis. Nanofibers are obtained by NANOSPIDER technology. Prepared nanofibers were identified for catalytical air purification.

Keywords: catalysis, metal oxides, filtration, nanofibers.

OBSAH

ÚVOD.....	9
1. PROBLEMATIKA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA	10
1.1 Nekatalytické čistenie	15
1.1.1 Adsorpcia	15
1.1.2 Langmuirova adsorpčná izoterma.....	16
1.2 Aplikácia nekatalytických procesov	19
1.2.1 Adsorpcia pevnými sorbentmi a metóda nízkoteplotného čistenia	20
1.2.2 Absorpcia roztokmi a čistenie pomocou chemickej reakcie.....	21
2. KATALÝZA.....	23
2.1 História katalýzy	23
2.2 Hlavné charakteristiky katalýzy.....	24
2.2.1 Katalýza podľa spôsobu prevedenia chemickej reakcie	27
2.2.2 Katalytické vlastnosti prechodových kovov a oxidov kovov	30
2.2.3 Interakcia molekúl	30
3. PRÍPRAVA NANOVLÁKIEN A ICH ÚPRAVA	34
3.1 Proces elektrostatického zvlákňovania	34
3.1.1 Elektrostatické zariadenia pre tvorbu nanovláken	34
3.1.2 Parametre elektrostatického zvlákňovania.....	36
3.1.3 Vlastnosti a využitie nanovláken	40
3.2 Modifikácia vlákien pomocou oxidov kovov	43
3.2.1 Riziká nanočastíc pre ľudské zdravie	43
3.2.2 Spôsoby modifikácie vlákien pomocou častíc.....	45
3.3 Využitie oxidov kovov vo vlákennom materiály.....	49

3.3.1	Oxid titaničitý (TiO_2).....	49
3.3.2	Oxid mednatý (CuO)	50
3.3.3	Oxid strieborný (Ag_2O)	51
3.3.4	Oxid manganatý (MnO).....	52
4.	PROBLEMATIKA EXPERIMENTU	53
4.1	Nanovlákná z polyuretánu - príprava polymérneho roztoku	54
4.1.1	Katalytické častice – oxidy kovov	55
4.1.2	Príprava roztokov obsahujúce katalytické častice	57
4.2	Viskozita polyuretánových roztokov a štruktúra nanovrstiev	57
4.2.1	Viskozita polyuretánových roztokov	58
4.2.2	Výroba nanovláknien.....	60
4.2.3	Štruktúra a zloženie nanovlákennej vrstvy	62
4.2.4	Priemer nanovláknien	66
4.3	Testovanie filtrov	72
4.3.1	Charakteristika plynov	72
4.3.2	Metodika merania koncentrácie zložiek plynov	73
4.4	Proces testovania katalytickej účinnosti plynných filtrov	75
4.4.1	Testovanie polyuretánového filtru	78
4.4.2	Testovanie filtrov s obsahom katalytických častíc	82
	ZÁVER	88
	ZOZNAM LITERATÚRY	89
	ZOZNAM SKRATIEK.....	93
	ZOZNAM OBRÁZKOV	99
	ZOZNAM GRAFOV	101

ZOZNAM TABULIEK	103
ZOZNAM PRÍLOH	104

Úvod

Hlavným cieľom diplomovej práce bolo vybrať vhodné materiály a metódu modifikácie filtračných nanovláken oxidmi kovov. Filtračný materiál je schopný katalyticky čistiť vzduch. Z odbornej literatúry bolo zistené, že nanomateriály z polyuretánu vykazujú vynikajúce filtračné vlastnosti pre zachyt pevných častíc malého priemeru. Ale samotné polyuretánové vlákna nie sú schopné vykazovať katalytickú účinnosť. Je známe, že kovy a oxidy kovov sa používajú ako účinné katalyzátory pre zneškodnenie nebezpečných plynov.

Jedným z najvýznamnejším negatívnym javom pre životné prostredie je spôsobené emisiami z dopravy a priemyselnej výroby. Emisie produkované z týchto znečisťujúcich zdrojov ovplyvňujú čistotu životného prostredia. K emitovaným látkam patrí oxid uhoľnatý (CO), oxidy dusíku (NO_x), tuhé znečisťujúce látky (TZL), atď. Veľmi účinný prostriedok pre zníženie škodlivín vo vzduchu sú filtračné materiály schopné katalytického čistenia pomocou oxidmi kovov.

Pre modifikáciu polyuretánových vláken bol vybraný oxid ciničitý (SnO_2), pretože je aktívny ako katalyzátor v zmesi plynov: oxid uhoľnatý s kyslíkom (CO/O_2) a oxid uhoľnatý s oxidmi dusíku (CO/NO_x). Katalytickú aktivitu SnO_2 možno významne zlepšiť a predĺžiť pomocou promotora: chróm (Cr), meď (Cu). Ako katalyzátor heterogénny bol vybraný oxid chrómičitý (CrO_2).

Ako metóda bolo vybrané prímies modifikátoru do hmoty polymérneho roztoku. Pre prípravu vzorku bola zvolená technológia Nanospider. Je to jediná technológia pre výrobu nanovláken, ktorá je aplikovaná v priemysle. Ďalším cieľom práce bolo nájsť vhodné parametre pre proces elektrostatického zvlákňovania, ktoré by bolo možné požiť pre zvláknenie špecifických polymérnych roztokov. Bola prevedená detailná analýza štruktúry povrchu vlákenného materiálu a zloženie vláken. Ďalším cieľom práce bolo overenie katalytickej schopnosti vyrobených vzoriek. Tento experiment bol prevedený pomocou plynov zo spaľovacieho motoru: oxid uhoľnatý (CO), oxid uhličitý (CO_2), oxidy dusíku (NO_x).

1. Problematika životného prostredia

Potreba chrániť životné prostredie pred znečistením je stále jednou z najdôležitejších tém dnešnej doby. Je všeobecne akceptované, že životné prostredie zahŕňa širokú škálu elementov, a to vrátane ovzdušia, vody, pôdy, flóry a fauny, ako aj ľudské zdravie a bezpečnosť. [14]

K znečisteniu ovzdušia do značnej miery prispieva diaľničná doprava. Podľa Svetovej zdravotnej organizácie (WHO – World Health Organization) má na svedomí viac úmrtia než dopravné nehody. [59]

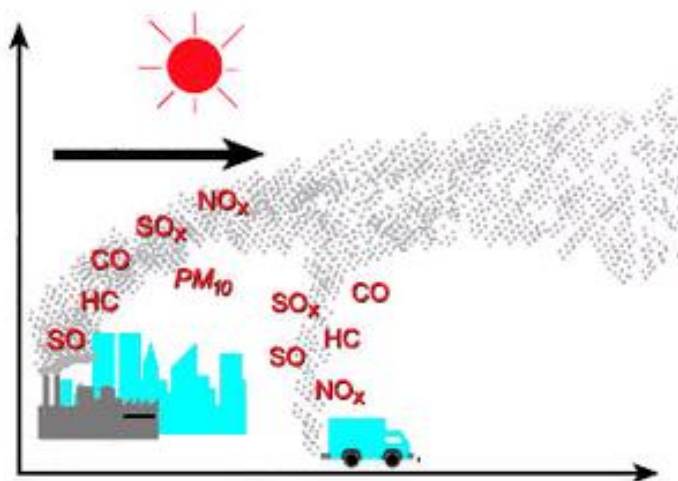
Ovzduším sa obecné rozumie zemská atmosféra. Celkové množstvo vzduchu v atmosfére je $5,3 \cdot 10^{18}$ kg. Zloženie vzduchu nie je možné považovať za stále, pretože ľudskou činnosťou a prirodzeným pochodom sa neustále mení. Stála koncentrácia zostáva iba dvoch hlavných zložiek: kyslík a dusík. Koncentrácia všetkých ostatných prítomných prímiesí sú závislé na momentálnej produkcii antropogentných (spaľovanie fosílnych palív, chemický priemysel, poľnohospodárstvo), prírodných zdrojov a na fyzikálnych podmienkach (prúdenie vzduchu a teplota). [14, 29]

Do ovzdušia je emitovaná rada chemických látok s rôznymi účinkami na živé organizmy v rôznych koncentráciách (obr. 1). Sledované sú tuhé znečisťujúce látky (TZL¹, PM₁₀²), oxid siričitý (SO₂), oxidy dusíku (NO_x), oxid uhoľnatý (CO) a tekavé organické látky (VOC³), oxid uhličitý (CO₂) a metán (CH₄). [29]

¹ **TZL** - pevné častice, ktoré sa stávajú súčasťou atmosférického aerosólu. Atmosférický aerosól je súhrn tuhých a kvapalných častí o veľkosti 1 nm – 100 μm.

² **PM (Particulate Matter)** – vznikajú pri nedokonalom spaľovaní, sú to uhľkaté karcinogénne častice o veľkosti 10 μm, prenikajú do pľúc. Monitorované sú i častice o veľkosti 2,5 μm, pretože prenikajú až do pľúcnej tkane.

³ **VOC (Volatile Organic Compounds)** – obecné sa zaraďujú alkany, alkoholy, aldehydy, ketóny a aromatické uhľovodíky.



Obr. 1 Emisie znečišťujúce ovzdušie. [29]

Znečistenie ovzdušia z globálneho hľadiska

Organizácia WHO, ktorá hodnotila 1100 miest v roku 2011 podľa priemerného množstva častíc menších než 10 μm (PM_{10}) v ovzduší, zostavila rebríček najviac ohrozených miest v týchto mapovaných štátoch. V zozname je uvedených 5 najviac znečistených miest:

1. Ahváz (mesto) – Irán (štát) - 372 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **2.** Ulánbátar (mesto) – Mongolsko (štát) - 279 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **3.** Kvéta (mesto) - Pakistan (štát) - 251 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **4.** Pěšávar (mesto) - Pakistan (štát) - 219 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **5.** Dillí (mesto) – India (štát) – 198 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. [59]

V druhom zozname je uvedených 5 najmenej zamorených miest koncentráciou pevných častíc PM_{10} v krajinách. Na 3. a 5. mieste sa umiestnili mestá z Českej republiky:

1. Ottawa (mesto) – Kanada (štát) - 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **2.** Washington (mesto) – Spojené štáty americké (štát) – 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **3.** České Budějovice (mesto) - Česká republika (štát) – 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **4.** Manchester (mesto) - Veľká Británia (štát) – 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, **5.** Jihlava (mesto) - Česká republika (štát) – 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. [59]

Znečistenie ovzdušia v členských štátoch Európskej únie (EÚ)

Podľa novej smernice EÚ, ktorá vstúpila v platnosti v roku 2013, môže obsah jemného prachu (PM10) v ovzduší prekročiť maximálne úroveň koncentrácie $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ najviac 35 dní do jedného roka. [32]

Najhoršia situácia je na severozápade Nemecka, v zemích Beneluxu, nasevere Talianska a v niektorých lokalitách východnej Európy. [36, 60]

Znečistenie ovzdušia v Českej republike (ČR)

Najviac znečisťovateľom ovzdušia v Českej republike je diaľničná doprava. Druhým najväčším znečisťovaným aspektom je domácnosť. [60]

Firmy s najväčšou produkciou emisií

Prvenstvo v rebríčku najväčších znečisťovateľov ovzdušia z pomedzi firiem patrí: České energetické závody (ČEZ), Mittal Steel Ostrava a Spolana Neratovice. Vypláva to z údajov, ktoré eviduje štátny Integrovaný register znečisťovania životného prostredia (IRZ). [12]

Legislatívna ochrana ovzdušia

Zákon zabezpečujúci ochranu ovzdušia v ČR, je Zákon 86/2002 a jeho novela č. 92/2004. Jeho účelom je ochrana vonkajšieho ovzdušia pred vnášaním znečisťujúcich látok, obmedzovanie príčin a následkov znečisťovania ovzdušia a zlepšovanie kvality ovzdušia. [33]

Zdroje, ktoré produkujú škodlivé látky znečisťujúce ovzdušie sú v súčasnej dobe pravidelne monitorované a legislatívne sledované. Sú rozdelené do štyroch kategórií, tzv. Register emisií a zdroje znečisťované ovzdušie (REZZO):

REZZO 1 – veľké a zvláštne veľké stacionárne zdroje znečisťovania

Stacionárne zariadenia spaľovania palív o tepelnom výkone vyšší než 5 MW a zariadenia zvlášť závažných technologických procesov. Jedná sa hlavne o veľké elektrárne, spaľovne, a ďalšie bodové zdroje. [12]

REZZO 2 – stredné stacionárne zdroje znečisťovania

Stacionárne zariadenia k spaľovania palív o tepelnom výkone od 0,2 do 5 % MW, zariadenia závažných technologických procesov, uhoľnaté lomy a plochy s možnosťou horenia. [12]

REZZO 3 – malé stacionárne zdroje znečisťovania

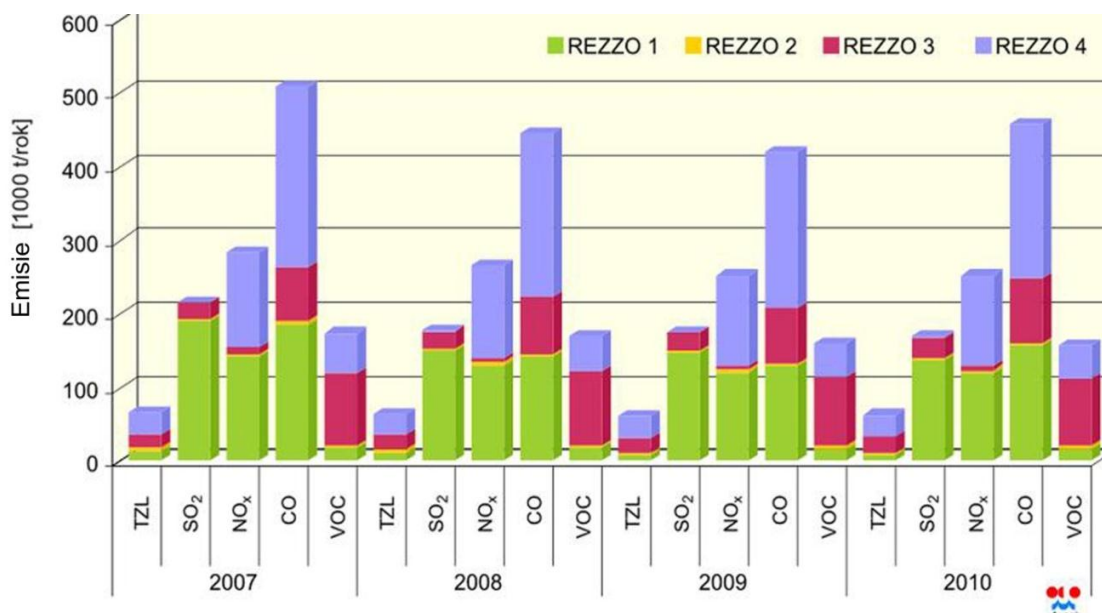
Stacionárne zariadenia k spaľovaniu palív o tepelnom výkone, nižších než 0,2 MW zariadenia technologického procesov, nespádajúcich do kategórie veľkých a stredných zdrojov. [12]

REZZO 4 – mobilné zdroje znečisťovania

Pohyblivá zariadenia s spaľovacím alebo iných motor, najmä diaľničné vozidla, železničné vozidla, plavidla a lietadla. Informácie o emisií z mobilných zdrojov sú získavané z Centra dopravného výskumu (CDV). [12]

Zverejňované údaje z REZZO

Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ) každoročne publikuje výslednú emisnú bilanciú, zahrňuje všetky typy zdrojov. V bilancií sú zahrnuté emisie u týchto látok: tuhé látky (TZL), oxid siričitý (SO_2), oxidy dusíku (NO_x), oxid uhoľnatý (CO), uhľovodíky (C_xH_y). Čísla sa udávajú v t/rok. Na obr. 3 je porovnávanie medziročného vývoja údajov o emisií v jednotlivých kategóriách REZZO1 – 4 v roku 2007 – 2010. [12, 60]



Obr. 2 Grafické znázornenie emisií z jednotlivých kategórií v roku 2007 až 2010. [12]

Trendom dnešnej doby je celosvetovo znižovať hodnoty emisií, pretože majú fatálne následky na zdravie človeka (častejší výskyt rakoviny, oslabenie imunity), živých organizmov, kvalitu vody a globálne otepľovanie. Preto, čím ďalej sa vynachádzajú alternatívne možnosti ako zbaviť ovzdušie od nežiaducich škodlivých látok a podriaadiť priemyselnú výrobu ekologickým podmienkam. Do popredí sa dostávajú nekatalytické a katalytické čistenie plynov, pevných a kvapalných látok, ktoré sa využívajú v priemyselných technológiách. Homogénna a heterogénna katalýza má v priemysle veľké zastúpenie vo výrobe. Medzi najviac využívané nekatalytické čistenie patrí využívanie zeolitov, aktívneho uhlia, silikagelu a absorpcia roztokmi. [36, 60] Ku katalytickým technológiám patria katalyzátory na báze kovov a oxidov kovov, ktoré môžu byť nanosené aj na príslušných nosičoch.

V diplomovej práci sa zaoberám vývojom netkaného filtra určeného na plynnú filtráciu. Nanovlákná obsahujú oxidy kovov, na ktorých prebieha katalytická reakcia a efektívne znižujú škodlivé látky vzniknuté pri spaľovaní paliva (benzínu).

1.1 Nekatalytické čistenie

Nekatalytické čistenie látiek (napr. plyny, kvapaliny) prebieha na deji adsorpcie, absorpcie a desorpcie. Rozdeľuje sa nasledovných skupín:

- adsorpcia,
- metóda nízкотеплотného čistenia,
- absorpcia,
- odstránenie nečistôt pomocou chemickej reakcie.

Aby bolo možné sa venovať nekatalytickými čistiacími procesmi je potrebné charakterizovať pojmy, ktoré súvisia so spomínanými metódami.

1.1.1 Adsorpcia

Adsorpcia je heterogénna reakcia, pri ktorej sa atómy, molekuly plynu (adsorbát), ióny zachytávajú na pevný povrch (adsorbent), tzn., že je to zvýšenie koncentrácie plynné alebo kvapalné látky na povrchu pevné látky. Na povrch sa látky zachytávajú účinkom medzipovrchových príťažlivých síl. Rozlišujú sa dva druhy adsorpcie:

a) fyzikálna - vzniká na základe pôsobenia Van der Waalsových príťažlivých síl. Chemické vlastnosti adsorbované látky sa nemenia. Fyzikálna adsorpcia je vratná, tj. adsorbované látky môžu byť uvoľnené z povrchu a vrátiť sa do svojho pôvodného stavu za určitých podmienok,

b) chemisorpcia - je pevnejšia než fyzikálna adsorpcia, je tvorená chemickými väzbami. Chemisorpcia prebieha často iba na miestach povrchu, ktoré majú najvyššiu energiu, tzv. aktívnych centrách. [3]

Základné rozdiely fyzikálnej a chemickej adsorpcie sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Porovnanie medzi fyzikálnou a chemickou adsorpciou. [3]

Adsorpcia	Fyzikálna	Chemická
Entalpia H [kJ/mol]	~20	~200
Strata identity molekúl	nie	áno
Desorpcia	možná	nemožná
Rýchlosť	okamžitá	v závislosti na teplote
Adsorpčné vrstvy	viac vrstiev	jedna vrstva

Adsorpčná rovnováha

Adsorpčná rovnováha vyjadruje funkčnú závislosť naadsorbovaného množstva na koncentrácii. Charakterizácia rovnováhy procesu sa robí za konštantnej teploty (izoterma, $T = \text{konšt.}$) alebo za konštantného tlaku (izobara, $p = \text{konšt.}$).

Častejšie sa používa adsorpčná izoterma, známe sú Langmuirova a Freundlichova izoterma. [3, 30]

Rýchlosť adsorpcie a desorpcia

Rýchlosť adsorpcie (teda rýchlosť zmeny stupňa pokrytia adsorpčných miest) je úmerná tlaku plynu a počtu voľných miest. Ak je povrch pokrytý takmer na 100%, adsorbovaný materiál sa desorbuje. Desorpcia je opakom adsorpcie. Po desorpcii majú kontaminanty zvyčajne vyššiu koncentráciu a môžu sa ľahko získať alebo zneškodniť. [2, 3] Desorpcia sa dosahuje zvýšením teploty adsorbentu, zmenšením koncentrácie adsorbované látky v obklopujúcom prostredí, znížením teploty a znížením tlaku. Na týchto podmienkach závisí i rýchlosť desorpcie. Rýchlosť desorpcie je úmerná počtu obsadených miest adsorbenta. Používa sa v priemysle i v laboratórnej praxi k odstráneniu plynov, par a rozpustených látok s cieľom regenerácie adsorbentu. [3]

1.1.2 Langmuirova adsorpčná izoterma

Langmuirova rovnica je vzťah, ktorý kvantitatívne popisuje rovnováhu pri adsorpcii molekúl na povrch pevného adsorbenta pri izotermických podmienkach.

Langmuir modeluje povrch adsorbentu ako inertní s konečný počtom adsorpčných center. Na jednom centre je viazaná jedna molekula (chemisorpcia). [32]

Analytické vyjadrenie závislosti adsorbovaného množstva plynu na povrchu pevého adsorbentu je na jeho rovnovážnom tlaku a konštantnej teplote. Lanamuirova adsorpčná izoterma je charakterizovaná týmito podmienkami:

- vytvára sa jedná vrstva molekúl (tvorí sa pri chemisorpcii),
- pravdepodobne adsorpcia je rovnaká na všetkých miestach povrchu,
- adsorbované molekuly sa navzájom neovplyvňujú,
- pri rovnováhe sa rýchlosť adsorpcie rovná rýchlosti desorpcie. [31]

Odvedenie Langmuirovej izotermy vychádza z chemickej rovnováhy na povrchu adsorbentu, kde prebieha reakcia s adsorbovanými molekulami (povrch je celý pokrytý monomolekulovou vrstvou). Langmuirova izoterma sa používa v tvare:

$$a = a_m \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.1.1)$$

alebo

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{b \cdot a_m} + \frac{p}{a_m} \quad (2.1.2)$$

amnožstvo adsorbovanej látky [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$],

badsorpčný koeficient [-],

a_mmaximálne adsorbované množstvo látky pri daných podmienkach (zistené experimentálne) [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$],

ptlak adsorbovanej zložky [Pa]. [31]

Adsorpční koeficient b závisí s adsorpčním teplem a s rostoucí teplotou sa znižuje. Vypočíta sa podľa vzťahu:

$$b = b_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-S}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (2.1.3)$$

badsorpčný koeficient [-] ,
 b_0počiatočný adsorpčný koeficient [-] ,
 Qadsorpčné teplo [J.mol⁻¹],
 Rplynová konštanta [8,314],
 Ttermodynamická teplota [K],
 ΔGGibbsova energia [kJ.mol⁻¹],
 Sentropia [J.K.mol⁻¹],
 ΔHentalpia [kJ.mol⁻¹],

kde adsorpčný koeficient b je možné vypočítať z rýchlostných konštánt adsorpcie a desorpcie:

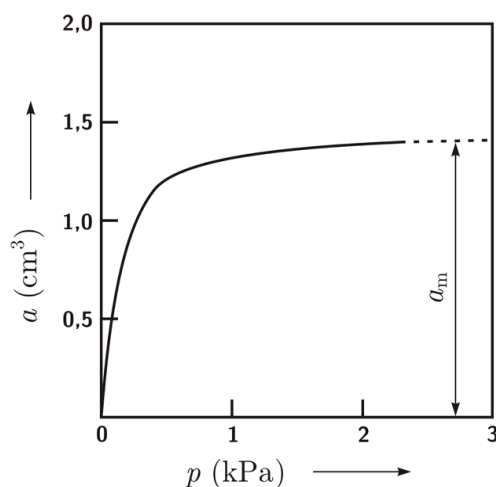
$$b = \frac{k_a}{k_b} = \kappa^{-1} \quad (2.1.4)$$

Pri Langmuirovej adsorpčnej izoterme (obr. 3) sa predpokladá, že počet adsorbovaných a desorbovaných molekúl za jednotku času je rovnaký, tzn. rýchlosť adsorpcie a desorpcie sa rovná. [43] Vypočíta sa podľa vzťahu:

$$k_a p \cdot (1 - Q) = k_d Q. \quad (2.1.5)$$

k_arýchlostná konštanta adsorpcie [-] ,
 ptlak pri adsorpcii [Pa],
 $(1 - Q)$počet voľných miest [%],
 k_drýchlostná konštanta desorpcie [-] ,
 Qpočet obsadených miest [%].

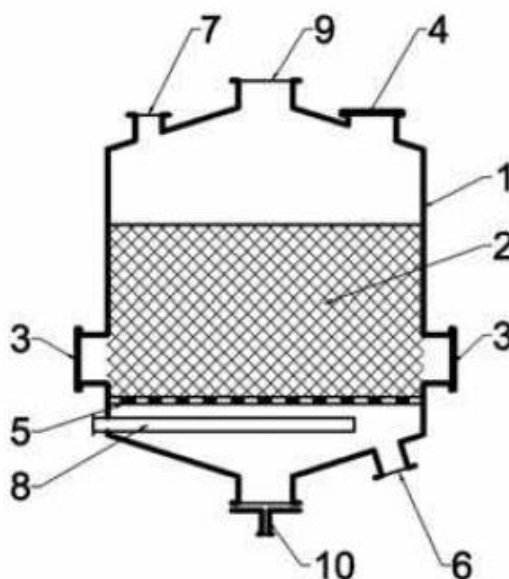
Langmuir nerozlišoval adsorpciu na chemickú a fyzikálnu. [31]



Obr. 3 Langmuirova adsorpčná izoterma. [31]

1.2 Aplikácia nekatalytických procesov

Nekatalytické procesy sa využívajú v priemyselnom meradle, zahŕňajú deje adsorpcia, absorpcia, desorpcia a čistenie pomocou chemickej reakcie. Na obr. 4 je znázornená priemyselná adsorpčná kolóna s adsorpčnou látkou, zariadenie pracuje diskontinuálne. V prvej fáze najprv pribieha adsorpcia. Po nasýtení adsorbentu zachytenou zložkou sa uzavrie prívod čistenej zmesi a prebehne druhá fáza. Zachytená zložka sa desorbuje. Desorpcia sa prevádza najčastejšie vodnou parou. Jeden pracovný cyklus sa skladá zo štyroch krokov: 1. adsorpcia, 2. desorpcia adsorbovaných látok vodnou parou (preparovanie), 3. desorpcia vodnej páry (vytesňovanie vodnej páry teplým vzduchom, tzv. sušenie), 4. chladenie adsorbentu studeným vzduchom. Ak sa k desorpcii použije teplý plyn (vzduch, dusík), potom nie je nutné uskutočňovať sušenie adsorbentu. Proces adsorpcie je možné kontinualizovať použitím aspoň dvoch adsorpčných zariadení, kde jedno zariadenie pracuje v adsorpčnom cykle a druhé zariadenie pracuje v desorpčnom cykle. [23]



Obr. 4 Diskontinuálna adsorpčná kolóna: 1- plášť, 2 – adsorbent, 3 – hrdlo pre odvod adsorbentu, 4 – hrdlo pre plnenie adsorbentu, 5 – nosný rošt, 6 – prívod znečisteného plynu, 7 – odvod znečisteného plynu, 8 – distribútor vodnej páry, 9 – odvod vodnej páry, 10 – odvod kondenzátu. [23]

1.2.1 Adsorpcia pevnými sorbentmi a metóda nízkoteplotného čistenia

Adsorbenty sa používajú najčastejšie vo forme guľovitých granúl alebo monolity. Musia mať vysokú odolnosť proti oderu, vysokú tepelnú stabilitu a malé póry, čo má za následok viac expandovaných plôch, a tým i vyššiu povrchovú kapacitu pre adsorpciu. Adsorbent musí mať i zreteľnú štruktúru póru, ktorá umožní rýchlu dopravu plynov a kvapalín. Najbežnejšie používané pevné adsorbenty sú: aktívne uhlie, silikagel a zeolity. [1, 23]

Výhody pevných adsorbentov: Vysoká efektivita pri odstraňovaní a získavaní organických látok, dobrá aplikácia ako filtračné elementy, jednoduchá technológia, nižší dopad na životné prostredie. [11]

Nevýhody pevných adsorbentov: Náklady na chod ovplyvňuje napr. rýchlosť prúdenia kontaminovanej látky, koncentrácie roztoku závisí od potrebného množstva adsorbenta, prítomnosť nečistôt redukuje životnosť adsorbenta. [11, 23]

Metóda nízkoteplotného čistenia

Metóda nízkoteplotného čistenia sa používa pre rektifikáciu a uvoľňovanie z plyných zmesí čistiacich komponentov: kyslík (O_2), dusík (N_2), vodík (H_2), argón (Ar). [23]

Princíp spočíva v tom, že ochladzuje sa para znečisťujúcich plynov pod teplotu rosného bodu. [51] Napríklad skvapalnený vzduch sa delí frakčnou destiláciou v dvoch na seba naviazaných kolónach. V jednom je 99 % čistý O_2 a N_2 s čistotou 99,8 %. [21]

Pre rozdielne a čistenie plynov sa používa metóda frakčnej sublimácie: rozdiel v tlakoch par nad pevnými individuálnymi zložkami zmesi pri rovnakých teplotných podmienkach. Plyná zmes sa prevádza do pevnej fázy a potom pri konštantnej rýchlosti sa odčerpávajú páry, ktoré sa odlišujú sublimáciou (prechod látky z pevnej fázy, bezprostredne – bez topenia) do plynnej fázy. [23]

Sublimácia zabezpečuje dobré čistenie obtiažne tekavých látok od ľahko vyparateľných znečisťovateľov, napr. čistenie ťažkých zušľachťovacích plynov kryptónu (Kr) a xenónu (Xe) od základných zložiek vzduchu (O_2 , N_2 , H_2 , Ar). Sublimácia sa používa pre rozdielne niektorých uhlíkovodíkov. [23]

Výhody nízkoteplotného čistenia: veľkokapacitné kolóny znižujú cenu plynov o 40 až 60 %, získavanie vzácnych plynov. [23]

Nevýhody nízkoteplotného čistenia: výsledná cena získaných plynov je závislá na objemu kolóny, elektrické náklady tvoria 50 až 60 %. [23]

1.2.2 Absorpcia roztokmi a čistenie pomocou chemickej reakcie

Absorpcia je separačný proces, pri ktorom je vybraná plyná zložka pohlcovaná kvapalným rozpúšťadlom. Slúži pre výrobu čistých plynov (H_2 , CO_2) a odstraňovanie oxidy síry (SO_x), sulfidy uhlíku (CS_x) a výrobu roztokov (produkcia minerálnych kyselín a nápojov). [2]

Absorpcia môže byť:

a) fyzikálna – plyn je delený, jedná zložka má vyššiu rozpustnosť než zložky ostatné (prebieha bez chemickej reakcie),

b) chemická – založená na reakcii zložky, ktorú chceme separovať s rozpúšťadlom (prebieha chemická reakcia), napr. odstraňovanie oxidu uhlíku (CO_x) reakciou s hydroxydom sodným (NaOH). [2]

Čistenie pomocou chemickej reakcie

Táto metóda sa používa pre čistenie plynov, kde sa plyn absorbuje do roztoku a prebehne chemická reakcia. Reaktívna absorpcia je schopná poskytnúť vysokú priepustnosť pri miernych parciálnych tlakoch a bez nutnosti veľkého množstva rozpúšťadla. Používa sa pre plyny, ktoré majú nízku koncentráciu, kvôli kvapalným čistiacim roztokám. [2]

Výhody absorpcie: chemická absorpcia je mnoho účinnejšia než fyzikálna, priebeh reakcie pri nízkom parciálnom tlaku, veľké objemy plynov, účinnosť až 99 %. [23]

Nevýhody absorpcie: nutnosť chladiť (chemická reakcia je exotermická), ekonomická závislosť na cene rozpúšťadla, musí byť malá koncentrácia znečisteného plynu. [11, 23]

2. Katalýza

2.1 História katalýzy

Katalytické reakcie boli známe a vedome využívané od staroveku (fermentačné procesy – kvasenie, výroba alkoholu), ale objavy katalýzy boli začiatkom 19. storočia. Významnú zásluhu majú títo vedci: H Davy, W. Döbereiner, J. J. Berzelius. [22]

Označenie katalýza navrhol v roku 1835 J. J. Berzelius. Sformuloval známy výrok: „Katalyzátory sú látky, ktoré iba svojou prítomnosťou vyvolávajú chemické reakcie, ktoré by sa inak neuskutočnili“. Domnieval sa, že pôsobenie katalyzátoru súvisí s elektrickými vlastnosťami látok. Vysvetlenie pôsobenia katalyzátorov sa v tej dobe hľadalo nie v chemických ale vo fyzikálnych faktoroch (adsorpčné javy, kryštalická stavba a elektrické vlastnosti látok). [22]

Nový pohľad na katalyzované reakcie vniesol J. Liebig roku 1893 a F. W. Ostwald koncom 19. storočia. Katalytické reakcie F. W. Ostwald vysvetlil na základe termodynamických a chemických reakcií. Dokázal, že katalyzátor nemá vplyv na veľkosť energetickej zmeny pri chemickej reakcii a nemôže teda ovplyvňovať rovnováhu vratných reakcií. Týmto dokázal, že katalyzátor mení reakčný mechanizmus tvorby medziproduktov s reaktantmi, čím sa znižuje aktivačná energia a tak urýchľuje reakciu. Jeho teória je používaná dodnes. [22]

V 19. storočí sa našli nové spôsoby výroby kyseliny sírovej (H_2SO_4) z oxidu siričitého – katalytická oxidácia vzdušným kyslíkom. V roku 1875 bola táto oxidácia používaná na platine najmä vo Veľkej Británii. V 20. storočí sa táto metóda stala dominantnou. Postupom času drahý kov platina bol nahradený iným lacnejším kovovým katalyzátorom, oxidom vanadičným (V_2O_5). [22]

Po druhej svetovej vojne došlo k veľkej realizácii priemyslových katalytických reakcií. Väčšinou to boli rôzne dehydrogenácie na platínových nosičoch, oxidácia na oxidu vanadičnom (V_2O_5) a spracovanie ropy. [22]

Taktiež veľkú zásluhu v oblasti katalytických reakcií a vynálezov má ruský chemik G. K. Boreskov. Bol zakladateľ a prvým riaditeľom Boreskovho ústavu katalýzy (Boreskov Institute of Catalysis) v roku 1958. Jednou z hlavných oblastí ústavu v katalytickej vede je vynachádzanie nových princípov chemických reakcií, vytváranie inovatívnych katalytických kompozícií a technológia. Pod svojím vedením mal ďalšie laboratória, ktoré sa zaoberali katalytickými reakciami, ktoré sa nachádzali v Odesse a Moskve. [8]

Medzi najdôležitejšie vynálezy ústavu katalýzy realizované v priemysle patrí: selektívne vodné sorbenty, termostabilný katalyzátor ICT-12-40 pre čistenie odpadných plynov, monolit (nie platinové katalyzátory) pre výrobu kyseliny dusičnej (HNO_3), sorbtometer (analyzátor merného povrchu a rozptýlenie pórov), atď. [8]

Zásadne, dôležitosť katalýzy je v každodennom živote. Katalytické reakcie pokrývajú priemysel až 90 % chemických výrobkov a materiálov, najmä získavanie nafty, výroba pohonných hmôt, výroba polymérov a hnojív. V ekologickej oblasti sa využívajú katalyzátory v automobiloch, tzv. katalytické konvertory pre odstraňovanie škodlivých plynov. V oblasti ekonomiky katalytické procesy predstavujú 30 – 40 % z hrubého domáceho produktu (HDP). [11]

2.2 Hlavné charakteristiky katalýzy

Katalyzátory sú látky, ktoré v nepatrnom množstve značne ovplyvňujú rýchlosť chemickej reakcie. Pôsobenie katalyzátoru na rýchlosť chemickej reakcie, môže byť rýchlejšia alebo pomalšia. Podľa vplyvu na rýchlosti reakcie katalyzátoru sa delí na:

- **pozitívne** – urýchľujú chemickú reakciu,
- **negatívne (inhibítory)** – spomaľujú chemickú reakciu. [37]

Každý katalyzátor mení rýchlosť iba jednej reakcie, alebo skupiny z celá určitých reakcií. Katalyzátor sa účastní chemickej reakcie, ale reakcia zostáva po nej chemicky nezmenená (nepatrný medzi reaktanty ani produkty). [37]

Mechanismus reakcie katalyzátoru

Katalyzátor ovplyvňuje aktivačnú energiu (E_A) (obr. 5). Aktivačná energia, je vlastne minimálna energia, ktorú musia mať častice, aby došlo k zrážke. K zrážke častíc s aktivačnou energiou môže dôjsť ku vzniku produktov len vtedy, ak sú častice pri zrážke vhodne orientované. Touto zrážkou vznikne medziprodukt tzv. komplex, ktorý je energeticky bohatý. Komplex je následne rýchlo rozpadnutý späť na reaktant alebo na produkt. Aktivačná energia je daná rozdielom energie aktivovaného komplexu a energie reaktantu:

$$E_A = E_{AK} - E_R \quad (3.2.1)$$

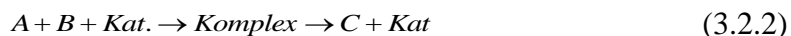
E_Aaktivačná energia [kJ.mol⁻¹],

E_{AK}energia vzniknutého produktu [kJ.mol⁻¹],

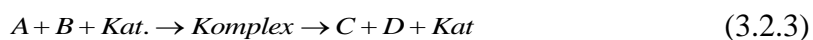
E_Renergia reaktantu [kJ.mol⁻¹]. [30]

Reakcia s katalyzátorom

Reaktanty (A, B) spolu nereagujú priamo. Katalyzátor (Kat.) vytvorí s jedným z nich medziprodukt (Komplex), ktorý môže reagovať s druhým reaktantom (B). Vznikne produkt (C, D) a katalyzátor sa uvoľní. Schematicky je možno túto reakciu napísať:



alebo

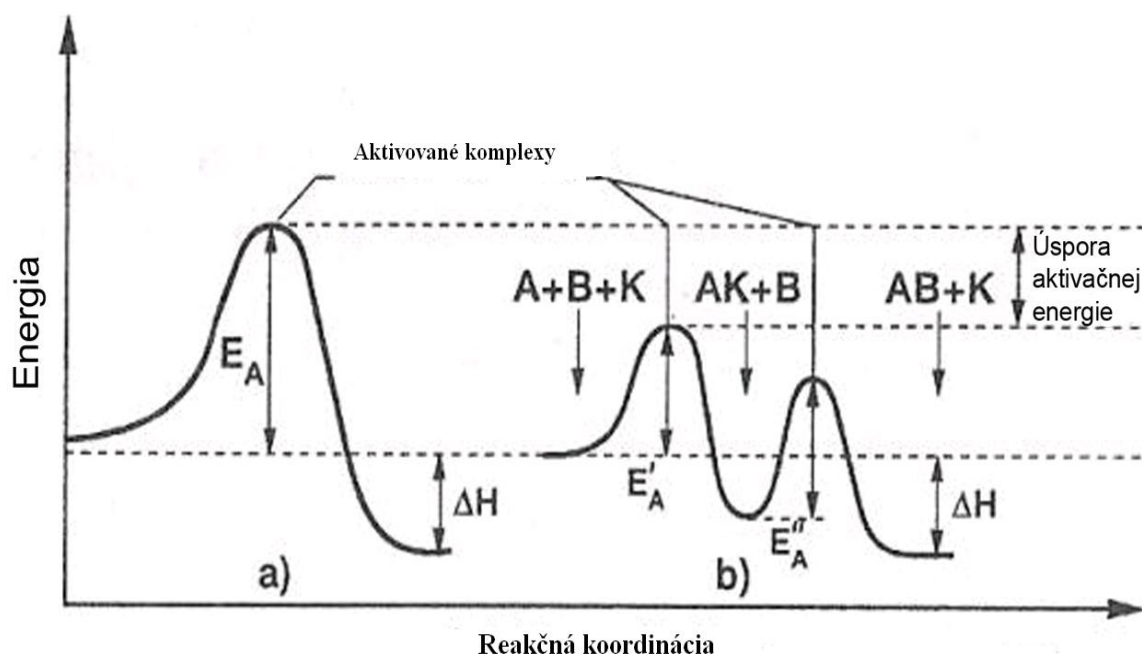


A, B.....reaktanty,

Kat.....katalyzátor,

Komplex.....vzniknutý medziprodukt,

C, D.....produkty. [30]



Obr. 5 Priebeh chemickej reakcie: a) reakcia bez pridania katalyzátoru, aktivačná energia (E_A) je vysoká b) reakcia s pridaním katalytickej látky, aktivačná energia (E_A) je nižšia. V priebehu chemickej reakcie vznikajú medziprodukty (komplexy). E_A – aktivačná energia, A a B – reaktanty, AK – vzniknutý komplex, ΔH – entalpia. [41]

Podľa chemickej povahy katalyzátoru delíme na: **acidobázickú, oxidačne-redukčnú a koordinačnú**. [37]

Oxidačne redukčný proces sa často využíva pri úprave znečistených vôd. Pri oxidačne-redukčnej reakcie nastáva oxidácia jednej a redukcia druhej látky. Dochádza pri tom k odovzdávaniu a prijímaniu valenčných elektrónov, viz zápis reakcie:



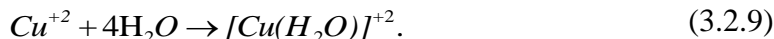
Informácie o prenose elektrónov:



Acidobázická reakcia prebieha medzi kyselinami a zásadami, dochádza k vzniku iontov. Kyseliny sú schopné odštiepiť vodíkový kation H^+ a zásady sú schopné odštiepiť hydroxylový anión OH^- . Táto ukážka štiepenia je nasledovná:



Koordináčná (komplexotvorná) reakcia, pri ktorej dochádza ku koordinácii atómov či skupín atómov na centrálny atóm za vzniku komplexných zlúčenín, napr.:



Katalytický proces je ovplyvnený teplotou, tlakom, koncentráciou substrátu, koncentráciou katalyzátoru, iontovou silou, pH, inhibítorom a aktivátorom (látka, ktorá zvyšuje katalytickú schopnosť). [37]

2.2.1 Katalýza podľa spôsobu prevedenia chemickej reakcie

Katalytická reakcia sa rozdeľuje podľa skupenského stavu reagujúcich zložiek, delí sa na homogénnu a heterogénnu. [37]

Homogénna katalýza

Reaktanty a katalyzátor sú v rovnakej fáze (plynnej alebo kvapalnej). Môže prebiehať pri reakcie plynov, ionov a molekúl v roztoku. V súčasnej dobe podáva táto katalýza informácie o prechodne existujúcich väziach medzi molekulami katalyzátoru a reakčného substrátu. [55] Homogénne katalyzátory, obzvlášť komplexy iontov kovov, majú vysokú selektívnu reakciu. Prebiehajú väčšinou za miernych podmienok, všetky aktívne miesta sú zhodné a voľne prístupné. Ich podstatnou nevýhodou je ich obťažné odstránenie z reakčnej zmesi. [18]

Príklady použitia homogénnej katalýzy sú: hydratácia, hydrolýza, sulfonácia, halogenizácia, esterifikácia, kondenzácia, zrýchlenie kyselinami alebo zásadami v kvapalnej fáze, oxidácia uhlíkovodíkov v kvapalnej fáze za prítomnosti solí: kobalt (Co), mangán (Mn), železo (Fe), meď (Cu), atď. [15]

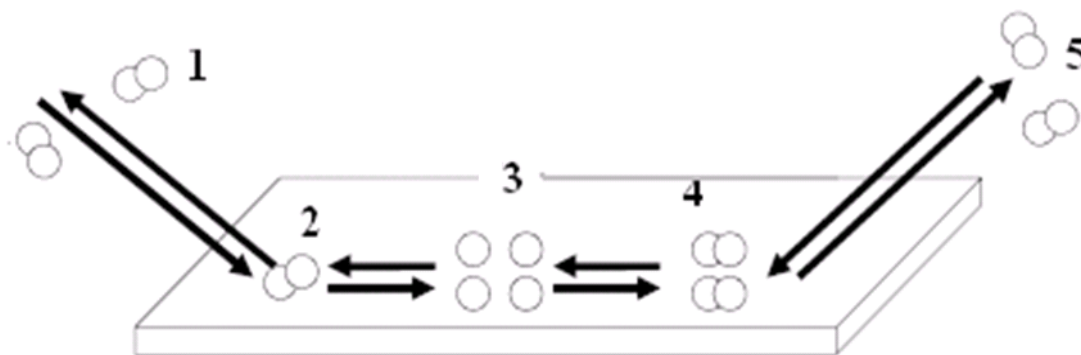
Výhody homogénnej katalýzy: aktívne centrá tvoria všetky atómy, vyššia aktivita na jednotku hmotnosti, štruktúra je ľahko definovaná, deaktivácia katalyzátoru nízka. [11]

Nevýhody homogénnej katalýzy: finančne náročná, obmedzená aplikácia náročné odstraňovanie z reakčných produktov, nákladná recyklácia katalyzátoru. [11]

Heterogénna katalýza

Pri heterogénnej katalýze, katalyzátor má iné skupenstvo než reaktanty (najčastejšie pevný katalyzátor s veľkým povrchom), reaktanty sú kvapaliny alebo plyny. V prípade tuhých látok reakcia prebieha na ich povrchu alebo v reakčnej zóne. Čím je pevná fáza jemnejšia, tým má väčší povrch a reakcia môže prebiehať na väčšej ploche. Ak reakcie prebiehajú v póroch pevných látok, potom rýchlosť reakcie vzrastá s pórovitosťou. [18]

Heterogénne procesy prebiehajú na medzifázovom rozhraní (najčastejšie na rozhraní pevná – plynná látka alebo pevná – kvapalná látka). Mechanizmus heterogénnej katalýzy je zložitejší. Obecne je možné zostaviť schému priebehu zostavujúcich z nasledovných piatich etáp (obr. 6).



Obr. 6 Etapy heterogénnej katalýzy na pevnom povrchu: 1 - difúzia reagujúcich látok, 2 - adsorpcia reagujúcich látok, 3 - vlastná chemická reakcia, 4 - desorpcia produktov, 5 - difúzia produktov. [41]

1. Difúzia – patrí medzi prenosové (transportné deje), prenos hmoty z jedného miesta na iné. Pomocou difúziou sa samovoľne premiestňuje častice (molekuly, atómy, ióny, radikály) z oblasti vyššej koncentrácie do oblasti s nižšou koncentráciou vplyvom tepelného pohybu častíc. Hybnou silou difúzie je zmena Gibbsovej energie. Mechanizmus difúzie je rôzny v plynách, roztokoch a v pevných látkach. Difúzia v plynách i roztokoch - častice menia smer a zmena rýchlosti je v dôsledku zrážok. V pevných látkach je mechanizmus komplikovanejší, súvisí s kmitaním častíc a poruchami mriežky. [29]

2. Adsorpcia reagujúcich látiek – adsorpcia reaktantov na aktívnom katalytickom povrchu. [29]

3. Vlastná chemická reakcia – reakcia medzi adsorbovanými reaktantmi, prípadne reakcia adsorbovaných reaktantov v póru (povrchová reakcia). [29]

4. Desorpcia produktov – opak adsorpcie, uvoľňovanie naadsorbovaných produktov. [29]

5. Difúzia produktov – transport produktov, reakcia v póroch k vonkajšiemu povrchu poréznej časti (vnútorný transport – vnútorná difúzia). Transport produktov a reakcie od vonkajšieho povrchu častíc do objemu kvapalnej fázy (vonkajší transport – vonkajšia difúzia). [29]

Základné typy heterogénnych katalyzátorov: kovy, oxidy, soli chlorid mednatý (CuCl_2) a chlorid železnitý (FeCl_3), sulfidy, kyseliny, bifunkčné katalyzátory (kombinácia oboch reakcií, napr.: acidobázická a redoxná reakcia (platina/zeolit, platina/hliník), iontomeniče. [18]

Najznámejšie príklady použitia heterogénnej katalýzy sú: katalytické krakovanie surovej nafty pomocou zeolitu, reformovanie nafty na benzín s využitím platiny (Pt), polymerizácia etylenu (C_2H_4) a propylenu (C_3H_6) pomocou katalyzátoru chromu (Cr), syntéza amoniaku (NH_3) pomocou železa (Fe), oxidácia oxidu uhoľnatého (CO) a uhl'ovodíku (C_xH_y) pomocou platiny (Pt) a paládia (Pd), redukcia oxidu dusíku (NO_x) amoniakom (NH_3) pomocou oxidu vanadičného (V_2O_5), atď. [18]

Výhody heterogénnej katalýzy: veľké množstvo katalytických centier na jednotku povrchu (objem, hmotnosť), tzv. čistá chémia, šetrnejšia voči životnému prostrediu, minimálny odpad, pokles používania rozpúšťadiel. [11, 15]

Nevýhody heterogénnej katalýzy: vysoká deaktivácia katalyzátoru (zlúčeniny síry), priebeh katalýzy za vysokého tlaku a teploty. [11, 15]

2.2.2 Katalytické vlastnosti prechodových kovov a oxidov kovov

Prechodné kovy sú definované ako prvky majúce iba čiastočne zaplnené hladiny d alebo f orbitalov. V periodickej tabuľke sú v skupinách 3A až 1B, umiestnené medzi s a p -prvky. V poslednej dobe bývajú k nim počítané i kovy zo skupiny 2B (napr, zinok - Zn, ortuť - Hg), i keď nespĺňajú definíciu prechodných prvkov. Podľa definície je prechodný prvok taký, ktorého atómy aspoň v jednom zo svojich reálnych oxidačných stavov vykazujú neúplné obsadenie orbitalov d alebo f vo valenčnej sféry. [42] Medzi základné vlastnosti prechodových kovov patrí:

- dobrá vodivosť tepla a elektrického prúdu, obťažná tavitelnosť v elementárnom stave, mechanická pevnosť. [42]

Využitie prechodných kovov v organickej chémii v rade katalytických i stechiometrických reakcií má zásadný význam pre premyslenú výrobu. Všeobecne platí, že oxidačné stavy⁴ prechodových kovov sú veľmi premenlivé, pretože atómy týchto prvkov sa stabilizujú dosiahnutím najrôznejších elektrónových konfigurácií⁵. [42]

Katalytické schopnosťami oxidov kovov závisia na veľkosti častíc, čím väčší merný povrch, tým väčšia aktivita. Ich počet je v katalýze obmedzený, celkom 55 kovov. [15] Nasledovne je uvedený zoznam oxidov kovov s katalytickou aktivitou od najviac aktívnych po najmenej:



2.2.3 Interakcia molekúl

Interakcie molekúl na kovových plochách hraje dôležitú úlohu v mnohých priemyselných procesoch, ako je automobilová katalýza, korózia, plynové snímače,

⁴ **Oxidačný stav** – je veličina vyjadrujúca skutočný náboj častice v jednotkách elementárneho atómu (napr. kation Rb^+ má oxidačné číslo I).

⁵ **Elektrónová konfigurácia** – popisuje usporiadanie elektrónov vo vnútri elektrónového obalu.

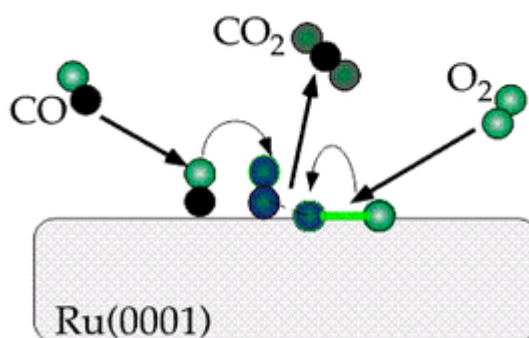
výroba rôznych kyselín: kyselina mravenčia (HCOOH), kyselina sírová (H_2SO_4), atď. V tejto kapitole sú uvedené dva mechanizmy katalyzovanej reakcie. [35]

Langmuir-Hinshelwood mechanizmus

Langmuir-Hinshelwoodov mechanizmus. Tento mechanizmus popisuje adsorpciu a desorpciu plynov. [35] Mechanizmus pozostáva z nasledujúcich krokov:

- adsorpcia reakčných molekúl z plynnej fázy na povrch,
- disociácia (štiepenie molekúl na menšie molekuly) na povrchu,
- reakcia medzi adsorbovanými molekulami,
- desorpcia reakčného produktu do plynnej fázy. [35]

Tieto reakčné kroky sú znázornené na obr. 7, ktorý znázorňuje adsorpciu oxidu uhoľnatého (CO) na povrch kovového nosiča - ruthenium (Ru).



Obr. 7 Reakcia oxidu uhoľnatého (CO) na kovovom povrchu – ruthenium (Ru). Prebieha v nasledujúcich krokoch: 1 - dochádza k adsorpcii CO na povrch Ru , 2 - disociácia CO na povrchu, 3 - priebeh interakcie medzi adsorbovaným O_2 z plynnej fázy s adsorbovanou molekulou, 4 - vznik CO_2 . [32]

Názorný príklad výskytu Langmuir-Hinshelwood mechanizmu

1. pevný povrch je jednotný a platinový (Pt) katalyzátor pri čistení plynov: kyslík (O_2), oxid uhoľnatý (CO) obsahuje aktívne centrá. Každé aktívne centrum je obsadené najviac jednou molekulou. Naabsorbované molekuly na seba navzájom nepôsobia,

2. dynamická rovnováha existuje medzi plynnou fázou a adsorbovanou vrstvou. Adsorbát molekuly z plynné fázy sú neustálej v kolízii s povrchom,

3. adsorpcia je náhodná a adsorbovaná vrstva je dokonale zmiešaná, to zn. že na povrchu sa vyskytujú, napr. oxid uhoľanatý (CO), platina (Pt), kyslík (O_2),

4. reakčná rýchlosť je dostatočne nízka. Rovnováha medzi reaktanty a adsorbentom sa nemení. [26]

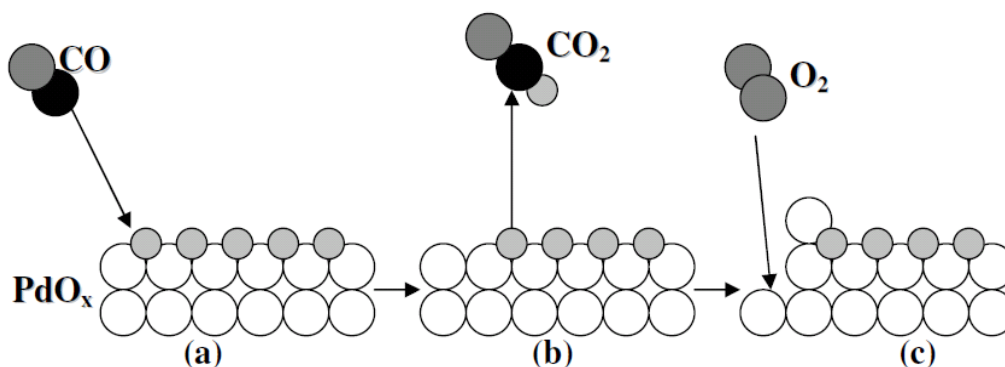
Katalytická reakcia na oxidu kovu

Oxidy kovov sa vyznačujú silnou väzbou medzi molekulami, vysokým tepelným formovaním a širokým vodivým pásmom, a preto majú široké uplatnenie v katalytickej reakcie. [35] V tejto reakcii sa inhibovaný kyslík (O_2) obsiahnutý v reakčnej zmesi uvoľňuje v priebehu reakcie. Táto reakcia prebieha podľa Mars van Krevelen mechanizmu. [35]

Mars van Krevelen mechanizmus (MVK)

Tento mechanizmus je pomenovaný podľa dvoch vedcov. Mechanizmus bol navrhnutý v roku 1954. Charakteristickým rysom MVK mechanizmu je, že niektoré produkty reakciu opustia povrch katalyzátoru "s jedným alebo viac zložiek katalyzátoru". Katalyzátor je aktívnejší, reakcia prebieha v plynnom prostredí (obr. 8). Mechanizmus MVK sa skladá z nasledujúcich krokov:

- interakcia atómov kyslíku medzi atómami oxidu kovu so škodnými plynmi,
- tvorba nového plynu (menej škodlivého), tvorba prázdneho miesta na povrchu oxidu kovu,
- zaplnenie prázdnej mriežky na povrchu oxidu kovu atómom kyslíka z plynného prostredia. [26]



Obr. 8 Schematické znázornenie Mars Van Krevelen mechanizmu. Biele guľôčky predstavujú atómy oxidu paládia (PdO_x). Malé šedé guľôčky predstavujú atómy kyslíka (O_2) z paládia oxidu, čierne guľôčky odpovedajú atómy uhľíku (C) a veľké šedé guľôčky predstavujú atómy kyslíku (O_2) z plynnej fázy: a) CO molekuly rozptyľujúce sa v okolí paládia, b) tvorba CO_2 molekuly s pomocou oxidu z paládia a difúzia do plynneho prostredia, c) uvoľnenie molekuly O_2 z ľavej strany z plynneho prostredia a následne vyplnenie prázdneho miesta na paládiu kyslíkom. [26]

Výhody katalyzátorov: široký rozsah vstupných koncentrácií znečisťujúcich látok, priemyselné využitie až 90 %, účinnosť 95 % až 100 %. [11]

Nevýhody katalyzátorov: používanie drahých kovov, citlivosť na katalytické jedy (automobilovým katalyzátorom škodia zlúčeniny olova), nutnosť odprášenia plynov. [11]

3. Příprava nanovláken a ich úprava

3.1 Proces elektrostatického zvlákňovania

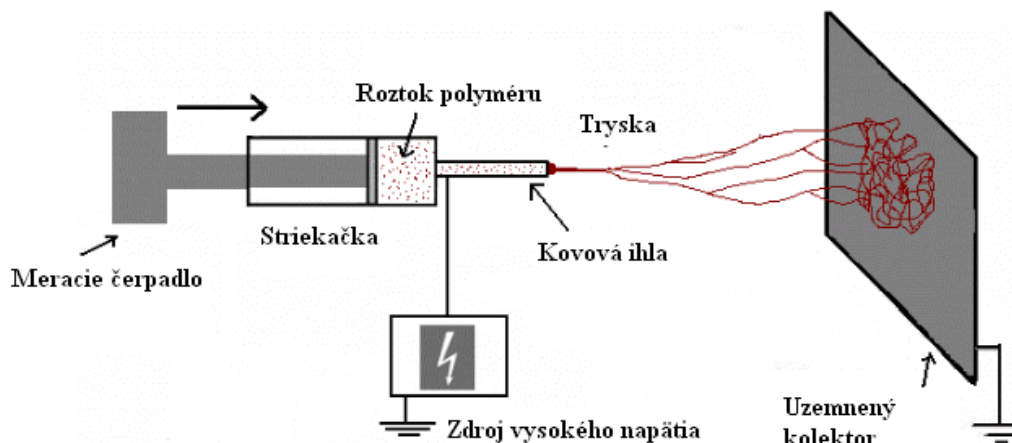
Elektrostatické zvlákňovanie umožňuje výrobu textilných vlákien o priemere v rade stoviek nanometrov. Tieto vlákna sú používané v netkaných textilných vrstvách. Jav, behom ktorého dochádza k vzniku jemných vlákien, je založený na aplikácii vysokého napätia v okolí polymérneho roztoku. [46]

Polyméry sa stávajú ako prvé materiály pre tvorbu nanovláken a zvlášť pre elektrostatické zvlákňovanie. U vláknotvorných polymérov hrajú veľkú úlohu dlhé lineárne molekuly, ktoré sami o sebe už tvoria elementárne nanovláka. [28]

3.1.1 Elektrostatické zariadenia pre tvorbu nanovláken

Základné zariadenia elektrostatického zariadenia tvorí: zdvoj vysokého napätia, napájaná a uzemnená elektróda (kolektor), zberné zariadenie (môže byť i ten samý uzemnený kolektor). Pre výrobu nanovláken sa využívajú zariadenia rôznych konštrukčných typov, najčastejšie využívané sú:

a) zvlákňovanie z trysky (z striekačky) – zvlákňovanie je pomocou injekčnej striekačky, ktorá je napojená na zdroj vysokého napätia (obr. 9). Slúži ako elektróda potrebná k vytvoreniu elektrického výboja, naplnená roztokom polyméru. V dôsledku elektrického poľa medzi kapilárou (tvorená na špice) a kolektorom je na povrchu kvapaliny indukovaný elektrický náboj. V dôsledku intenzity elektrického poľa dochádza na povrchu kvapaliny k tvorbe Taylorova kužeľa. Prekonaním povrchového napätia s zvyšujúcim sa elektrickým poľom je z Taylorova kužeľa vybudený nabitý prúd kvapaliny. Vytiekajúci prúd polymérneho roztoku podstúpi nestabilitu a proces predĺženia, čo spôsobuje, že sa prúd stane veľmi dlhým a tenkým. Medzitým sa odparí rozpúšťadlo a znechá po sebe nabité polymérne vlákno. V prípade použitia taveniny stuhne na svojej dráhe vzduchom od kapiláry ku kolektoru. [45]

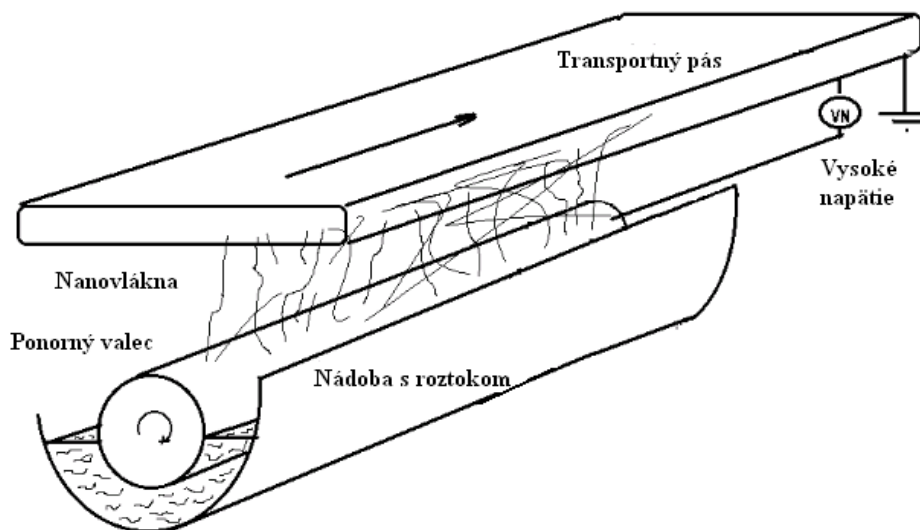


Obr. 9 Schéma elektrostatického zariadenia - zvlákňovanie z trysky. [53]

b) zvlákňovanie z trysky (tyčky) – je to diskontinuálne zvlákňovanie. Dané zariadenie patrí medzi najjednoduchšie konštrukčne zariadenie na zvlákňovanie. Zvlákňovacia elektróda je tyčkového tvaru. Polymérna tavenina sa umiestni na tyčkovú elektródu. Zvlákňovací proces je z voľnej hladiny kvapky, ktorá sa utvorí roztavením termoplastického polyméru (elektróda je vyhrievaná). Pri zvlákňovaní sa používa malé množstvo vzorku, v rade jednotky gramov. Tento typ elektródy nemá zásobník. [45, 53]

Ku koncentrácii elektrického poľa dochádza na hornej hrane elektródy, ktorá je napojená na vysoké napätie. Na hornom kolektore (doskový) sa upínajú novo vzniknuté vlákna z taveniny. Výroba vlákien je v malom množstve. [45]

c) zvlákňovanie z valca (elektrospinning) – princíp výroby vlákien spočíva vo zvlákňovaní polyméru v silnom elektrostatickom poli. Tento spôsob výroby nanovláken zvyšuje počet Taylorových kužeľov, čím umožňuje výrobu jemných vlákien v priemyselnom meradle. Jedná sa o zvlákňovanie z povrchu alebo tzv. zvlákňovanie z voľnej hladiny (obr. 10). Zvlákňovanie využíva dve elektródy, medzi ktoré sa vytvára silné elektrické pole. Jedná elektróda (kladná) je rotujúci valec, ktorý je ponorený do polymérneho roztoku. Na povrchu valca sa tvoria vplyvom maximálnej intenzity elektrostatického poľa mnohopočetné ohniská Taylorovho kužeľu, z jeho vrcholov sú tvorené nanovlákná. Na druhú zápornú elektródu (nosný materiál), ktorá je umiestnená pod kladnú elektródu sa usádzajú nanovlákná. [45, 54]



Obr. 10 Princíp tvorby nanovláknien elektrostatickým zvlákňovaním, tvorba vlákien pomocou valca. [46]

Priemer takto vyrobených vlákien sa pohybuje v rozsahu 100 – 300 nm a plošná hmotnosť nanovlákných vrstiev je 0,1 – 5 g.m⁻². Vlákná sú po celej ploche náhodne usporiadané. Touto technológiu je možné vyrábať netkané textílie o väčšej ploche a technológia je využívaná v priemyselnej kontinuálnej produkcii výroby nanovláknien. [45] S relatívne nízkym priemerom vlákien a poreznosťou plochy sú takto vyrobené textílie vhodné pre filtračné účely, a preto pri riešení experimentálnej časti, bola zvolená táto technológia na získavanie nanovláknien určené pre filtračné účely.

3.1.2 Parametre elektrostatického zvlákňovania

Elektrostatické zvlákňovanie ovplyvňuje rada parametrov, medzi ne zaradujeme:

a) podmienky ovplyvňujúce proces elektrostatického zvlákňovania, materiálové podmienky: typ polyméru, molekulová hmotnosť a distribúcia molekulovej hmotnosti, rozpúšťadlo a koncentrácia (pre roztoky), teplota (pre taveniny), aditiva, elektrická vodivosť roztoku alebo taveniny, povrchové napätie, viskozita, atď. [45, 53]

b) podmienky ovplyvňujúce proces elektrostatického zvlákňovania, procesné podmienky: usporiadanie spinneru (nanospider – viac trysiek – väčší výkon,

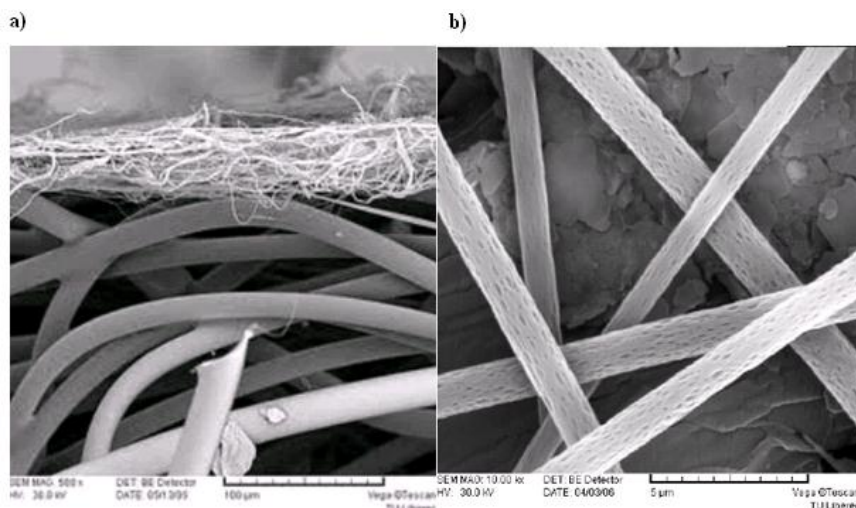
menší priemer ihly – jemnejšie vlákna), použitie napätia (vyššie napätie – tvorba perličkového efektu), vzdialenosť od kolektoru, teplota okolia, vlhkosť. [45, 53]

Rozpúšťadlo a koncentrácia roztoku

Vyber rozpúšťadla ovplyvňuje samostatný proces zvlákňovania a štruktúru vzniknutých vlákien. Taktiež má vplyv na rozvoľnenie polymérneho reťazca, na povrchové napätie a výparnosť rozpúšťadla z polyméru. Je nutné vyberať také rozpúšťadlo, aby sa dosiahla minimálna kritická koncentrácia C_e . Ak bude koncentrácia roztoku nižšia, než je C_e , bude pri zvlákňovaní dochádzať k tvorbe tzv. perličkovému efektu. Vyššie hodnoty koncentrácie než je C_e , spôsobujú zvyšovanie priemeru vlákien. Hodnota C_e je taktiež závislá na dĺžke polymérneho reťazca. [53]

Vplyv na tvorbu perličiek nemá iba viskozita ale i vodivosť roztoku, ak sa používajú povrchovo aktívne látky (PAL). Pridávaním PAL vedie k zmenšeniu priemeru vlákien. [45]

Dôležitú úlohu pri zvlákňovaní hraje taktiež tekavosť rozpúšťadla. Použitím veľmi tekavých rozpúšťadiel (chloroform, acetón) dochádza pri zvlákňovaní k rýchlemu vyparovaniu a ku kondenzácii vlhkosti na povrchu vlákien. Dôsledkom toho sa tvoria nanopóry na povrchu vlákien (obr. 11). Ak rastie vlhkosť okolitého vzduchu, vedie k výskytu pórov vo vlákien. Pokiaľ časť rozpúšťadla zotrvá vo vnútri vlákna, získame vlákna, ktoré majú priečny rez sploštený. Pri náraze vlákna na kolektor dochádza k jeho deformácii. Koncentrácia roztoku ovplyvňuje taktiež viskozitu, povrchové napätie a elektrickú vodivosť. [53]



Obr. 11 Štruktúra vlákien: a) nanovlákná bez pórov, b) nanovlákná s nanopórmí. Zábery získané pomocou SEM mikroskopu (Scanning Elektron Mikroskopu). [53]

Povrchové napätie roztoku polyméru a aplikované napätie

Roztoky polymérov majú určité povrchové napätie, ktoré drží molekuly na povrchu pohromade. Povrchové napätie je určené druhom polyméru a rozpúšťadla. Aby došlo k zvlákňovaniu je za potreby použiť také napätie, ktoré prekoná povrchové napätie. Aplikované napätie patrí medzi hlavné parametre ovplyvňujúce výrazne proces elektrostatického zvlákňovania. [45]

Molekulová hmotnosť

Molekulová hmotnosť polyméru významne ovplyvňuje elektrickú vodivosť, povrchové napätie, dielektrickú konštantu. [45]

Priemer vlákien sa zvyšuje s molekulovou hmotnosťou a koncentráciou zvlákňovaného polymérneho roztoku. Pri nízkej molekulovej hmotnosti vlákna vykazujú kruhový pričný rez. Pri vysokej molekulovej hmotnosti vlákna majú plochý pričný rez. [45]

Viskozita roztoku

Viskozita je priamo úmerná koncentrácii roztoku polyméru. Závisí na vnútornej interakcii molekúl v roztoku. Interakciu ovplyvňuje typ rozpúšťadla a prídavné aditiva. Vyššia viskozita vedie k tvorbe vlákien väčšieho prierezu. [45]

Vodivost' roztoku

Elektrostatický proces ovplyvňuje i vodivost' polymérneho roztoku alebo taveniny. Ak je minimálna alebo nulová vodivost' polyméru, nemôže dôjsť ku zvlákňovaniu. [5]

Vzdialenosť kolektorov

Vzdialenosťou elektród je možné ovplyvniť štruktúru a morfológiu vlákien. Experimentálnym pozorovaním sa zistilo, že bez ohľadu na koncentráciu polymérneho roztoku pri menšej vzdialenosti elektród sa získavajú mokré vlákna s perličkovou štruktúrou. Ak sa používa k rozpusteniu polyméru vysoko tekavé rozpúšťadla, môže byť vzdialenosť elektród menšia. [5, 45]

Iontová soľ v roztoku polyméru

Zvýšením množstva soli v roztoku zvyšuje sa vodivost' polyméru. Pridaná soľ ovplyvňuje morfológiu a priemer vlákien. Bolo zistené, že pridaním solí: chlorid sodný (NaCl) alebo dihydrogenfosforenčan sodný (NaH_2PO_4) do roztoku sa zabráni tvorbe perličkovému efektu, vlákna majú i malý priemer v rozmedzí 200 – 1000 nm. [45]

Elektrické prostredie

Na procese elektrostatické zvlákňovania sa podieľa okrem polymérneho roztoku alebo taveniny i okolie prostredia – vzduch. To znamená, že vo vnútri zariadenia pôsobí silné elektrické pole. Intenzita poľa dosahuje najvyššiu hodnotu v okolí hrotu elektródy. Za takýchto podmienok dochádza k ionizácii vzduchu a k silnému pohybu iontov, tzv. elektrickému vetru. Pretože nanovlákná majú veľmi malú hmotnosť a veľký špecifický merný povrch, dochádza k prúdeniu okolného vzduchu, tým sa významne ovplyvňuje ich dopad na podkladovú textíliu. [5, 45]

3.1.3 Vlastnosti a využitie nanovláknien

Záujem o výrobu nanovláknenných materiálov neustále rastie. Vlákná sa vyznačujú vynikajúcimi vlastnosťami:

- veľký špecifický povrch,
- vysoká pórovitosť,
- malá veľkosť pórov,
- priemer vlákien 50 – 1000 nm.

Súhrne využitia nanovláknien sú uvedené v tab. 2. [21]

Tab. 2 Rozdelenie vyskytujúcich sa nanovlákien v špecifických oblastiach využitia. [6]

Oblasť využitia	Možnosť využitia	Vlastnosti
Voda	čistenie odpadových vôd, odstránenie toxických látok, čistenie priemyselných vôd	vysoká efektívnosť, dobrá selektívnosť, nízke náklady
Stavebníctvo	tepelná izolácia, zvuková izolácia, strešné a fasádne solárne panely	vysoký koeficient zvukovej absorpcie, úspora energie a materiálu, ľahšie konštrukcie stien
Životné prostredie	vzduchové filtre pre domácnosť, filtrácia pitnej vody, zvuková absorpcia, filtre výfukových plynov, filtre priemyslových exhalátov	vysoká efektívnosť filtrácie, značná úspora energie, nízke náklady, jednoduché použitie, efektívnosť
Energia	batérie, solárne články	vysoká výkonnosť, krátka doba nabíjania, vysoká účinnosť premeny energie
Automobily	zvuková absorpcia, filtre (vzduchové, palivové, kabínové, výfukové)	účinné a ľahké materiály, úspora pohonných látok, vyššia účinnosť spaľovania, vyššia kapacita
Zdravotníctvo	materiály podporujúce liečbu rán, ochranné odevy, respirátory, tkaňové inžinierstvo, materiály pre distribúciu liečiv	rýchlejšie a účinnejšie hojenie rán, ochrana zdravotníckeho personálu pred infekciami, biokompatibilita, biologická rozložiteľnosť

Jedným z najväčších zasupení nanovláken je vo filtračnom médiu. Nanovláka sa využívajú vo filtroch pre vzduchovú a kvapalnú filtráciu veľmi často, pretože filtre vykazujú vysokú priedušnosť. [57]

Prehnať nefiltrovaný vzduch filtrom je pre priemyslové podniky energeticky i finančne náročné. Nanovlákená vrstva vďaka svojej póreznosti a veľkému mernému povrchu nebráni prúdiacemu vzduchu v ceste, a tak znižujú energetické náklady podnikám. [57]

Z hľadiska filtrácie plynných látok je merný povrch filtra veľmi dôležitou veličinou. Častice sa zachytávajú na základe interakcie medzi nimi a povrchom vlákien. Čím je väčší povrch použitého filtračného materiálu, tým sa zväčšuje pravdepodobnosť interakcie medzi nimi a zachytávaním častíc. Znížením priemeru vlákien vo filtračnom médiu zvyšuje účinnosť zachytenia submikronových častíc. Preto mnoho rokov sa používali profilované vlákna vo filtračnom médiu alebo vlákna malého prierezu vyrábané technológiou meltblown, bikomponentálnych a elektrostaticky získané vlákna. Sieť z nanovláken zamedzuje prenikanie prachových častíc do filtračného média a zabraňuje vzniku hĺbkovej filtrácie. Filtrovaný prach, ktorý zostane na povrchu filtra sa často automaticky čistí pomocou integrovaného čistiaceho systému počas prevádzky. Týmto spôsobom sa predĺži výrazne životnosť filtra (cca 2 roky) oproti bežným filtrom. Výhody nanovláken vo filtračnom médiu je možné rozdeliť do päť základných skupín:

- veľký merný povrch vlákien,
- možnosť využitia ako nosičov pre aktívne látky,
- malé medzivlákené póry,
- dobré podmienky pre prúdenie vzduchu cez filter,
- malé množstvo materiálu. [21]

Medzi ďalšie výhody filtrov z nanovláken spočíva v ich nízkej hmotnosti, objemnosti filtra (hrúbka filtra 10 – 30 μm) a taktiež zníženie niektorých bezpečnostných rizík (horľavosť). [21]

3.2 Modifikácia vlákien pomocou oxidov kovov

Modifikácie nanovlákien časticami oxidov kovov zažíva v dnešnej dobe veľký rozmach. Vlákná obsahujúce častice získavajú nové vlastnosti, ako sú: dobrá elektrická vodivosť, hydrofóbnosť, biokontabilitu, atď. S týmito predmodifikovanými vlastnosťami sa na trh dostávajú výrobky, ktoré majú široké uplatnenie v medicíne, v textilnom priemysle (výroba ochranných odevov), v priemysle na výrobu farieb, filtre pre plyny a kvapaliny, atď. [21, 25]

Ďalší spôsob ako filtrovať vzduch, škodlivé plyny a vodu je likvidácia látiek katalytickým procesom. Katalyzátory včlenené do vzduchových filtrov, môžu veľmi efektívne odstraňovať jedovaté látky. Zásadné aspekty katalytického čistenia sú:

- rovnomerné rozmiestnenie katalyzátorov,
- účinný podkladový materiál, ktorý katalyzátor pevne drží a poskytuje maximálnu plochu. [18]

Pre realizáciu filtračného procesu je za potreby, aby látky katalyzátoru mali čo najlepší kontakt s likvidovanou látkou. Častice oxidu kovov na vláknach sú schopné meniť toxické látky do foriem, ktoré sú čiastočne, alebo úplne neškodné. Najznámejšie detoxikačné častice sú: oxid vapanatý (CaO), oxid boritý (BaO), oxid titaničitý (TiO_2), oxid ziničnatý (ZnO), oxid železný (Fe_2O), oxid zirkoničitý (ZrO_2), oxid medný (Cu_2O), oxid kremičitý (SiO_2), oxidi manganatý (MnO), atď. Takto upravené nanovlákná majú veľkú výhodu v tom, že cena je priaznivá, účinnosť veľmi vysoká a materiály sú priedušné. [25, 34]

3.2.1 Riziká nanočastíc pre ľudské zdravie

Využívaním nanočastíc a nanomateriálov prináša v dnešnej dobe nové otázky v ohľade zdravotného dopadu na ľudské zdravie, živé organizmy a životné prostredia. [7]

Nanomateriály nazývame súhrne objekty rôznych tvarov (guľovité, trúbkovité, vlákna) a chemického zloženia (uhlík, kovy, oxidy kovov, polyméry), kde jeden rozmer

je menší než 100 nanometrov. Z hľadiska pôvodu rozlišujeme dve základné kategórie týchto materiálov:

- nanomateriály úmyselne vyrobené s cieľom konkrétneho využitia v najrozmanitejších aplikáciách, ozn. nanotechnologie,
- nanočastice vzniknuté ako vedľajší produkt pri spaľovacích a ďalších fyzikálnych či chemických procesoch.

V dnešnej dobe je rýchli nárast využívania nanočastíc v rôznych priemyselných oblastiach (textilný priemysel, potravinársky priemysel, automobilový priemysel, elektrotechnický priemysel). [43]

Interakcia medzi nanočasticami a živou bunkou môže mať tri charakterizujúce prípady:

- na povrchu nanočastice s vonkajším obalom bunky dochádza k tzv. oxidačnému stresu. To znamená, že sa vytvárajú voľné radikály, teda molekuly obsahujúce voľné elektróny a kvôli tomu sú náchylné k reakcii. Následkom toho sa zvýši hladiny vápniku v bunečnej bunke a v jej jadre môže dôjsť k nežiaducej premene génov na proteíny (vznik zápalov),
- dôjde k aktivácii receptotvorných molekúl na bunečnom obalu, pretože atómy kovu sa vylúčia z nanočastíc,
- prienik nanočastice do bunky, prienik až do mitochondrií (energetický zdroj bunky). Nanočastice činnosť mitochondrií buď citelne naruší, alebo úplne vyradí z činnosti. [43]

Úplné riziká spojené s aplikáciou nanomateriálov sú ešte v procese analýzy reálnych rizík. Podľa expertov z Európskej únie je možné očakávať, že do 5 rokov bude na základe vedeckých projektov z oblasti bezpečnosti nanotechnológie definovaný legislatívny rámec pre najdôležitejšie nanomateriály. Do tejto doby je potrebné dodržiavať princípy predbežnej opatrnosti. Najmä je potrebné byť obozretný v aplikácii nanomateriálov do životného prostredia. Niektoré nanomateriály sú nebezpečné pre živé

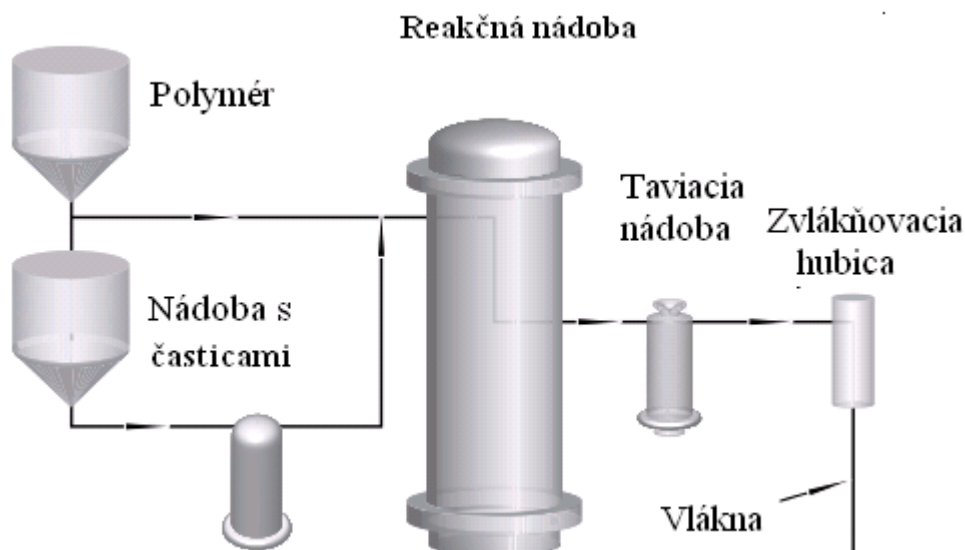
organizmy, a preto ekologovia navrhujú, aby rozvoj nanotechnológie bol prísne riadený a obmedzený. [56]

Na základe týchto získaných poznatkov a možných zdravotných rizík pre riešenie experimentálnej časti diplomovej práce boli zvolené oxidy kovov, kde častice mali veľkosť mikrometrov.

3.2.2 Spôsobu modifikácie vlákien pomocou častíc

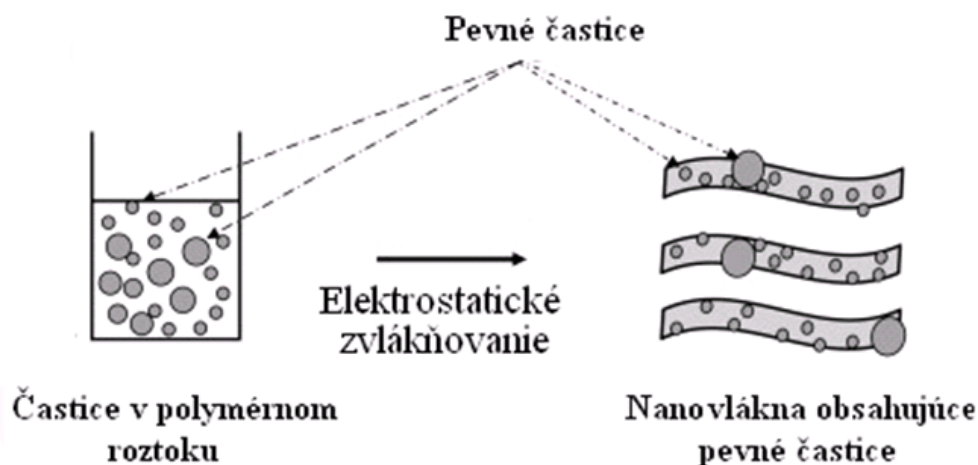
Úpravy vlákenných materiálov sa používa pre ochranu povrchu, dekoratívne účely, alebo riadenú zmenu fyzikálnych alebo chemických vlastností materiálu. [56] Modifikovať nanovlákná i vlákna pomocou častíc je možné nasledovnými metódami:

a) prídanie častíc do polymérneho roztoku – častice sa primiešavajú do polymérneho roztoku ešte pred samostatným zvlákňovaním procesom (obr. 12). Zvlákňovací aparát má od seba oddelené častice, napr. oxid titaničitý (TiO_2), oxid manganatý (MnO), atď. do polymérneho substrátu. V polymérnej nádobe dochádza k prímеси častíc a k polymérnej reakcie. Následne sa cez zvlákňovaciu hubicu pretláča polymér s časticami a získajú sa vlákna obsahujúce častice (vo vnútri a na povrchu). Takto modifikované vlákna majú nové fyzikálne a chemické vlastnosti. [49]



Obr. 12 Schéma modifikácie vlákien - pridaním častíc do reakčnej nádoby. [49]

Ďalšia metóda ako aplikovať častice do vlákien, je prímes do polymérneho roztoku (obr. 13) a následne elektrostatickým zvlákňovaním získať vlákna v nanorozmeroch. Vyrobené vlákna týmto spôsobom obsahujú častice na povrchu.

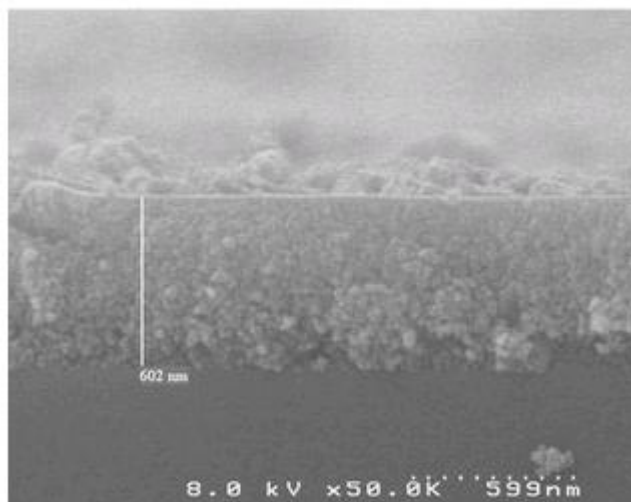


Obr. 13 Aplikácia častíc z polymérneho roztoku do nanovlákieň pomocou elektrostatického zvlákňovania. [9]

b) metóda sol-gel – týmto termínom je označovaná skupina postupov prípravy kryštalických materiálov. Ich spoločným znakom je homogenizácia vchozích zložiek vo forme roztoku, ich prevod na sol a následne na gel pri zachovaní homogenity. Vchozími surovinami pre prípravu týchto koloidných roztokov sú najčastejšie alkokidy kovov (napr. tetramethoxysilan – TMOS, tetraethoxysilan - TEOS) pre ich ľahkú reakciu s vodou. [38]

Pripravený koloidný roztok sa aplikuje na vopred vyrobenú vlákennú vrstvu. Prebytok sol-gel roztoku vo vlákennom substráte sa dostáva pomocou metanolu. [49]

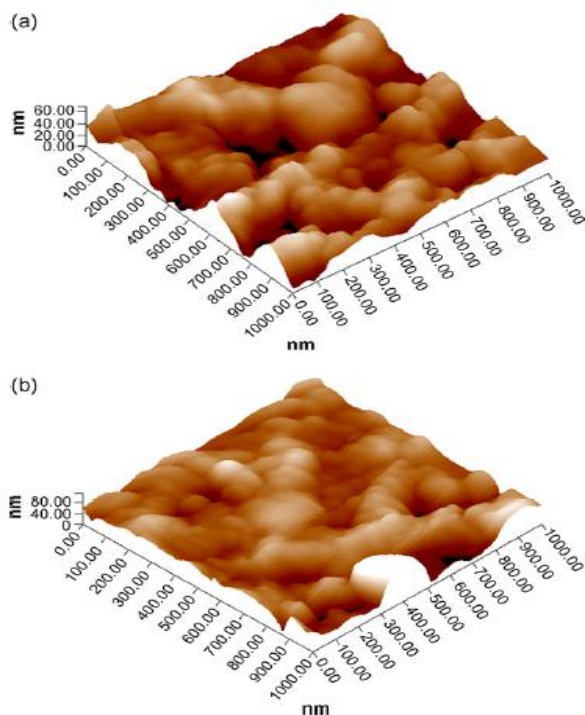
Na obr. 14 je metódou sol-gel vrstva z TiO_2 . Je vidieť i rovnomernú distribúciu častíc na povrchu substrátu, bez agregácie častíc. [56]



Obr. 14 Vrstva TiO_2 pripravená metódou sol-gel (záber získaný z SEM mikroskopu). [56]

Výhodou takto modifikovaného vlákenného substrátu je, že si zanecháva vysokú póreznosť. [9]

c) sprejovanie tzv. pokovovanie – táto metóda sa používa na zlepšenie vlastností vlákien vo vlákennom substráte, a to po stránke chemickej a fyzikálnej. Na modifikovanie povrchu vlákien sa používajú častice napr. zinok (Zn), titan (Ti), ktoré musia mať vysokú čistotu, až 99,999 %. Častice sa nasprejujú na povrch vlákien, kde sa rozprašujú pomocou zmesi plynu argónu a kyslíku (Ar/O_2) v pomere 90:10 v komore. Plyny sa privádzajú dvoma plynovými vstupmi a sú riadené elektrickým zariadením. Týmto spôsobom je pokrytá iba jedna strana vrstvy napr. netkaná textília. Je možné presne stanoviť hrúbku povlaku (obr. 15). Výsledné substráty sa nechávajú pri bežnej pokojovej teplote. [9]



Obr. 15 Povrch Zn povlaku na polyamidu 6: a) 20 nm povlak; b) 50 nm povlak. [9]

Princíp spočíva v tom, že zvýšenie množstva kyslíku v zmesi vedie k tvorbe oxidu zinočnatého (ZnO) na povrchu vlákien po reakcii s argónom v atmosférickom tlaku. Nanočastice tvoria agregáčné miesta na povrchu. Pórovitosť a drsnosť povrchu je úmerná k hrúbke povlaku z častíc. [9]

Táto technológia je viac šetrnejšia k životnému prostrediu ako pokovovanie v roztoku. Výživa sa pre zvýšenie vodivosti povrchu a pre antistatickú úpravu. [9]

d) magnetronové naprášovanie – využíva sa pre nanášanie anorganických alebo polymérnych povlakov. Bežne sa využíva pre tvorbu vrstiev z oxidov, nitridov, atď. Technológia je obdobná ako pri úprave povrchu studenou plazmou. Naprášené vrstvy vykazujú dobrú adhéziu k podkladovému materiálu. Metóda je vhodná pre povrchovú úpravu všetkých druhov polymérov (polyethylentereftalát, polyimidy), pre zlepšenie mechanických a optoelektronických charakteristík, biokompatibilitu alebo upravovať zmačivosť povrchu. [54]

Modifikovať povrch vlákien je možné taktiež pomocou horúcej plazmy, studenej plazmy, úprava UV-, X a γ – žiarením, elektrónové a inotové zväzky, vákuové naparovanie (pokovovanie), atď. [54]

3.3 Využitie oxidov kovov vo vlákennom materiály

Modifikované vlákna s časticami získavajú nové chemické, mechanické, elektrické, optoelektrické, antibakteriálne vlastnosti, atď. [38] V tejto kapitole sú spomínané oxidy kovov, ktoré sú aplikované do polymérneho roztoku (taveniny) alebo sú nanesené na povrch vlákien.

3.3.1 Oxid titaničitý (TiO_2)

Oxid titaničitý (TiO_2) má veľké uplatnenie pri fotokatalytickej a katalytickej oxidácie. Kde dochádza k premene organických zlúčenín na vodu (H_2O), oxid uhličitý (CO_2) a minerálne kyseliny. [50]

TiO_2 má bielu farbu a je to zlúčenina kyslíku a titanu, v prírode sa vyskytuje v niekoľko minerálnych formách. Používa sa najčastejšie v kozmetickom priemysle, ako prímes do farieb pre získanie lepších optických vlastností. Vplyvom UV žiarenia dochádza k fotokatalytickej a katalytickej reakcie. [49]

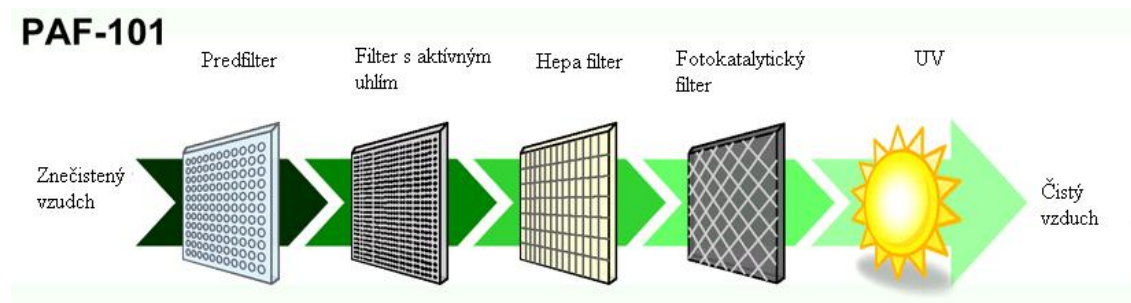
Fotokatalytická reakcia vo filteri

Fotokatalytický systém je vyvolaný UV žiarením s rozsahom od 340 – 370 nm, ktorý aktivuje oxidačné činidlá ku katalytickej aktivácii. Ku oxidácii stačí pomerne krátke UV doba žiarenia. Tento fotokatalytický systém sa uplatňuje i v prostredí, ktoré je veľmi zaťažené veľkým množstvom ťažko sa rozkladajúcich (oxidovateľných) a zapáchajúcich organických látok. A práve tento systém čistenia má veľké uplatnenie v priemyselnom odvetví. Systém je možné aplikovať najmä pre čistenie odpadových plynov a vôd. [50]

Fotokatalýza je schopná odstrániť: oxid dusíku (NO), oxidy síry (SO), oxid uhoľnatý (CO), ozón (O_3), amoniak (NH_3), aromatické uhľovodíky – arény (benzén, fenol, atď). [50]

Tento systém čistenia vzduchu používa napríklad firma Trane, ktorá má patentovaný čistiaci systém pod názvom: Trane katalytický systém čistenia vzduchu (TCACS – Trane Catalytic Air Cleaning System). Čistiaci systém využíva oxid

titaničitý (TiO_2) aktivovaný UV žiarením. Vo filtri prebieha fotooxidácia a katalýza. Tento systém firma aplikuje do klimatizačných jednotiek, kde kombinuje klasické filtre, vysokoúčinné filtre a katalytické filtre (obr. 16). [52]



Obr. 16 Usporiadanie filtrov v klimatizačnej jednotke. Na vstupe od prívodu znečisteného vzduchu kde je predfilter, filter s aktívnym uhlím, Hepa filter, fotokatalytický filter s UV živením a následne odvod čistého vzduchu. [52]

Tento TCACS systém sa vyznačuje dobrými filtračnými vlastnosťami, ako sú:

- zníženie mikroorganizmov vo vzduchu,
- zabráneniu množenia mikroorganizmov vo filtry,
- filtrovanie organických látiek. [52]

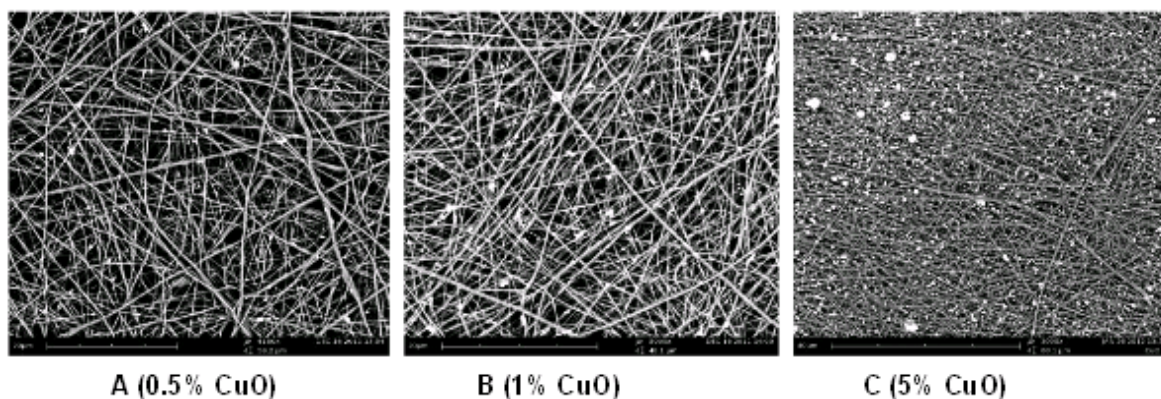
Ďalšia metóda ako zakomponovať TiO_2 do vlákien, je pridaním do polymérnej zmesi a po polymerizačnej reakcie následne získať vlákna pomocou zvlákňovacej hubice. Vyrobené vlákna touto technológiou majú priemer okolo 20 μm . Veľké využitie majú ako filtračné média. Dosahujú filtračnú účinnosťou 85 % a zaraďujú sa do skupiny predfiltrov. [52]

3.3.2 Oxid mednatý (CuO)

Oxid mednatý (CuO) je oxid medi, kde meď je v oxidačnom čísle II. Je čierna pevná látka, ktorá vzniká zahriatím medi na vzduchu, používa sa ako pigment pre farebné skla a leštidlá. [13]

CuO ma taktiež veľké zastúpenie v textilných materiáloch. Je možné tieto častice zakomponovať priamo do polymérneho roztoku a následne elektrostaticky zvlákniť. [13]

Veľmi dobré uplatnenie majú vlákna obsahujúce častice ako filtračný materiál (obr. 17), pretože je antibakteriálny a vyznačuje sa vysokým zachytom malých častíc. [13]



Obr. 17 Polyuretánový filter z nanovláken obsahujúce častice CuO pri rozdielnej koncentrácii: a) 0,5 %, b) 1 %, c) 5 %. Zábery získane pomocou SEM mikroskopu. [13]

Polyuretánové filtre s obsahom CU a s rozdielnou koncentráciou častíc majú i rozdielne antibakteriálne účinky. Vlákna s 0,5 % koncentráciou CuO sa vyznačujú 99,9 % účinnosťou, vlákna s 1 % a 5 % majú antibakteriálnu aktivitu až 100 %. [13]

Vlákna obsahujúce častice CuO sa využívajú ako: filtre do klimatizačných jednotiek, ochranné oblečenie, kompozity. [13]

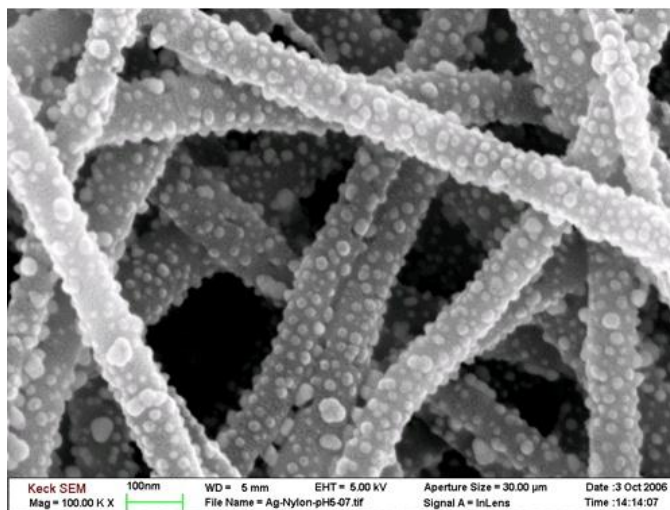
3.3.3 Oxid strieborný (Ag_2O)

Oxid strieborný (Ag_2O) je hnedočierny až čierny prášok. V súčasnosti sa nanočastice Ag aplikujú do biologickej oblasti, pretože majú dobré antibakteriálne účinky. Ionty Ag^+ striebra ovplyvňujú látkovú výmenu bunčného systému baktérií, potlačujú dýchanie a bazálny metabolizmus. Antibiotické účinky nanostriebra je daný priamym prienikom do baktérie, konkrétne s reakciou sulfanyovou skupinov ($-\text{SH}$) a tým dôjde k udusení baktérie. Nanostriebro vytvára i aktívny kyslík. [48]

Nanočastice striebra sú vhodné katalyzátory pre oxidáciu organických látok vo filtračnom médiu pre vzduchovú, kvapalnú filtráciu a pre kompozitný materiál. [48]

Častice Ag vykazujú vysokú aktivitu, proti niektorým baktériám (napr. E. coli, Staphylococcus aureus) a účinky sú zrovnateľné s antibiotikami. Tieto poznatky sa

dokazovali na textilných materiáloch (obr. 18), ktoré obsahovali častice tito častice. Publikované výsledky štúdia antibakteriálnej aktivity nanočastíc ukazujú, že antibakteriálne účinky sú silne závislé na veľkosti častíc a vzrastá s poklesom ich rozmeru. Vlákná pokryté časticami Ag_2O na povrchu viz obr. 18. [48]



Obr. 18 Nanovlákná pokryté na povrchu časticami Ag_2O , detailné zábery získane pomocou SEM mikroskopu. [25]

3.3.4 Oxid manganatý (MnO)

Oxid manganatý (MnO) má kryštalovú štruktúru soli kamennej, má modrozelenú farbu. Využíva sa ako prímies do glazúry, hnojív, krmív a farbív. Vyznačuje sa taktiež i schopnosťou katalytickej reakcie. [25]

Priamy prímies častíc do polymérneho roztoku a následne elektrostaticky zvlákniť prináša radu výhod. Z jednou z výhod je, že častice sú pevne ukotvené vo vlákne, a nedochádza k odlúčeniu častíc pri filtrácii. Častice MnO sa používajú pre plynnú filtráciu v zdravotníctve, antibakteriálne rúška, v klimatizačných jednotkách, filtrovanie splodín z priemyslu, atď. [25]

4. Problematika experimentu

Cieľom experimentálnej časti diplomovej práce bolo navrhnuť a realizovať experiment, v ktorom pomocou elektrostatického zvlákňovania z polyuretánového roztoku obsahujúce častice boli získané nanovlákná pre plynné filtračné účely. Nanovlákná obsahovali štyri rôzne koncentrácie katalytických častíc oxidov kovov: oxid cíničitý (SnO_2) a oxid chromičitý (CrO_2). V experimente bola meraná viskozita všetkých polymérnych roztokov.

Vyrobené nanovláknenné vrstvy boli preskúmaná elektronovým rastrovacím mikroskopom tzv. SEM a energiovým disperzným spektroskopom EDS (Electron Dispersion Spectroskopy), aby bolo zistené jednotlivé percentuálne zastúpenie katalytických častíc vo vlákennom materiály. Priemery jednotlivých nanovláknien boli merané pomocou programu Lucii 32G.

Po zhodnotení výsledkov štruktúry nanovláknien bol prevedený experiment, kde sa testovali filtračné vlastnosti katalyticky aktívnych častíc oxidov kovov (SnO_2 , CrO_2) v nanovláknennom filtri. Pri meraní sa používali plyny vnikajúce pri spaľovacom procese motoru. Kontrolovala sa zmena koncentrácií oxidu uhoľnatého (CO), oxidu uhličitého (CO_2) a oxidy dusíku (NO_x). Plyn z spaľovacieho motoru bol prehnaný normovanými prietokom cez filtračné médium všetkých nanovláknenných filtrov. Následne pomocou merania sa zaznamenával pokles koncentrácií zložiek plynov, kde bola vypočítaná efektivita filtrov pre jednotlivé zložky zmesi plynov. Znížením percenta týchto plynov v spalinách je dôkazom katalytickej reakcie prebiehajúca pomocou častíc nachádzajúce sa na povrchu nanovláknenného filtru. Na zaznamenávanie koncentrácie zložiek plynov (CO) a (CO_2) bolo použité zariadenie tzv. infračervený analyzátor a na meranie koncentrácie zložky plynu (NO_x) bolo použité zariadenie tzv. chemilumiscenčný analyzátor. Získané výsledky zmeny koncentrácie zložiek zmesi plynov (CO , CO_2 , NO_x) boli vyhodnotené a graficky vynesené.

Z dôvodu patentovaného riadenia je informácia o presných koncentráciách katalytických častíc a podmienky pre elektrostatické zvlákňovanie roztokov utajená. V práci sa nenachádzajú presné informácie ohľadom týchto záležitostí.

4.1 Nanovlákná z polyuretánu - príprava polymérneho roztoku

Polyuretán (Larithane LS 1086), alifatické elastomér s molekulovou hmotnosťou 2000 g.mol^{-1} , bol použitý na výrobu nanovlákien pre filtračné médium. Do polymérneho roztoku bol pridaný tetraethylamonium bromid (TEAB) ako soľ, ktorá zlepšuje vodivosť roztoku pri elektrostatickom zvlákňovaní.

Polymér o koncentrácii 15 % váhy bol rozpustený v dimethylformamidu (DMF). Polyuretány vznikajú polykondenzáciou – polyadiciou. Obecné sa pojem polyuretány používa pre veľké množstvo polymérov vzniknutých princípom polyadičnej polyisokyanátovej reakcie. V rámci polyadičného procesu dochádza k reakcii dvoch až poly- funkčných hydroxylových ($-\text{OH}$) či amino skupín ($-\text{N}<$) s di- až polyisokyanátmi. Charakteristickým štruktúrnym prvkom je uretanová skupina, ktorá je formovaná v polyadičnej reakcie:

Isokyanáty s dvoma či viacerými $-\text{NCO}$ skupinami v molekule sú nevyhnutné pre syntézu polyuretánu. U polyisokyanátu nachádzame významne odlišnú reakciu. Tieto odlišnosti vyplývajú z ich štruktúry (vplyv substituentov a sférický vplyv). [40]

Schematický vzorec lineárneho polyuretánu:



Hodnoty koncentrácií polyuretánového polyméru tj. 15 % hmotnostného podielu a koncentrácie TEAB tj. 0,87 % hmotnostného podielu, boli zistené z literatúry ako optimálne percentuálne zastúpenie z predchádzajúcich experimentov zaoberajúce sa elektrostatickým zvlákňovaním z polyuretánového roztoku na katedre Netkaných textílií a nanovlákných materiálov na Technickej univerzite v Liberci.

Polyuretán bol získaný od spoločnosti Larithane, DMF a TEAB boli zakúpené od spoločnosti Fluk a Sigma Aldrich.

Polyuretán je vysoko odolný voči vlhkosti. Štruktúra materiálu je odolná proti namáhaniu, umožňuje vysoké nábehové rýchlosti pri nízkych tlakových stratách.

Využitie vlákien z polyuretánu: predfilter alebo 1. stupeň filtrácie do klimatizačných a vetracích jednotiek, biomedicínske účely, ochranné oblečenie, kompozity, senzory. [9]

4.1.1 Katalytické častice – oxidy kovov

Do polymérneho roztoku boli pridané katalytické častice oxidov kovov: oxid cíničitý (SnO_2) a oxid chromičitý (CrO_2). Následne v tejto kapitole sú uvedené základné vlastnosti oxidov kovov a ich využitie v iných oblastiach.

Vlastnosti materiálu

Názov: oxid cíničitý

Chemická značka: SnO_2

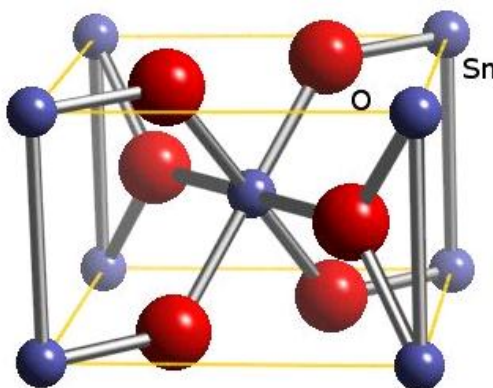
Molekulová hmotnosť: $150,71 \text{ g.mol}^{-1}$

Hustota: $6,95 \text{ g.cm}^{-3}$

Forma materiálu: striebrobiele prášok

CAS registračné číslo: 18282–10–5

Veľkosť častice (zrnitosť): $4,0 \mu\text{m}$



Obr. 19 Molekulová štruktúra SnO_2 . [24]

Oxid cíničitý v literatúre sa vyskytuje pod názvom *kasiterit* je zaradený ako prvok 14. skupiny. Všetky minerály cínu obsahujú skupiny Sn^{IV} . Cín je striebrobiele mäkký kov. [51]

SnO_2 má rutilová štruktúru (obr. 19), v ktorej každý cín atómu je obklopený šiestimi atómy kyslíka v osemstenom poli, a každý atóm kyslíka je obklopený tromi atómy cínu v rovinnom poli. SnO_2 sa vyznačuje i najjednoduchšou kryštálovou väzbou pomedzi polovodiče. [51]

Využíva sa ako materiál pre solárne články, kondenzátory, plynové senzory a pre detekciu plynov (NO , NO_2 , CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - ethanol). Elektrické a optické vlastnosti tejto triedy látok sú silne závislé na konečnej mikroštruktúry a na teplote tepelného žihania. [24]

Vlastnosti materiálu

Názov: oxid chromičitý

Chemická značka: CrO_2

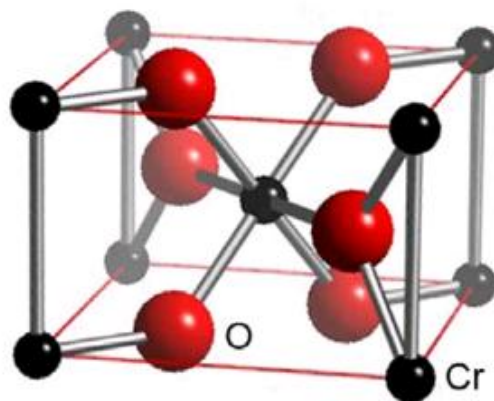
Molekulová hmotnosť: $83,99 \text{ g.mol}^{-1}$

Hustota: $4,89 \text{ g.cm}^{-3}$

Forma materiálu: čierny prášok

CAS registračné číslo: 12018–01–8

Veľkosť častice (zrnitosť): $1,05 \mu\text{m}$



Obr. 20 Molekulová štruktúra CrO_2 . [44]

Chróm je zaradený v periodickej tabuľke ako prvok 6. skupiny, znamená to, že môže vystupovať v oxidačnom stave +IV až –II. Vyskytuje sa vo forme čierneho prášku. Najstabilnejšou skupinou Cr je +IV. Cr^{IV} existuje výlučne v oxozlúčeninách, ktoré sú silnými činidlami. [50] Oxid chromičitý, taktiež označovaný chróm (IV)

kysličník je syntetická magnetická látka, ktorá má široké škálu priemyselného využitia. Usporiadanie atómov v štruktúre CrO_2 je anizotropná (obr. 20). [50]

Vyskytuje sa pod obchodným názvom MagtrieveTM. Z niekoľko oxidov chrómu je známych napr. oxid chromový (CrO_3), oxid chromitý (Cr_2O_3), atď. [50]

4.1.2 Príprava roztokov obsahujúce katalytické častice

Príprava polyuretánového roztoku

Boli pripravené polymérne roztoky obsahujúce štyri rôzne koncentrácie katalytických častíc oxidov kovov SnO_2 a CrO_2 . Jednotlivé percentuálne zastúpenie častíc v roztoku bolo: 95 % SnO_2 a 5 % CrO_2 . CrO_2 bol zastúpený 5 %, pretože v katalytickej reakcie ma úlohu tzv. promotóru. Promótor zvyšuje katalytickú účinnosť a životnosť katalyzátoru. Samostatný promotór má malú aktivitu, a preto sa často vyskytuje ešte s aktívnejším prvkom. Hmotnosť katalytických častíc SnO_2 a CrO_2 pre jednotlivé polyuretánové roztoky boli vypočítané podľa hmotnostného podielu.

Navážene, skompletizované jednotlivé komponenty pre dané hmotnostné koncentrácie častíc v polyuretánových roztokoch boli ponechávané na magnetickom miešadle

4.2 Viskozita polyuretánových roztokov a štruktúra nanovrstiev

Viskozita polymérnych roztokov má veľký vplyv na podmienky elektrostatického zvlákňovania, priemer získaných nanovláknien a na morfológiu vláknien.

Bola meraná viskozita polymérnych roztokov. Na meranie viskozity bol použitý polyuretánový roztok bez katalytických častíc a polyuretánové roztoky obsahujúce katalytické častice SnO_2 a CrO_2 štyroch rôznych hmotnostných koncentrácií, ozn. v grafe A, B, C, D %.

4.2.1 Viskozita polyuretánových roztokov

Pre meranie viskozity roztokov bol použitý viskozimeter HAAKE Roto Visco 1 (obr. 21). Jednotka viskozity je Pa.s. Presne sa jedná o typ rotačného viskozimeter s tzv. voľnou štrbinou. Meraciu sekciu predstavuje rotačný disk–doska. Rotačný viskozimeter sa používa pre zisťovanie tokových kriviek nenewtonovských kvapalín. Viskozimeter podáva informácie o tokových krivkách tzv. reogramy. [26]



Obr. 21 Rotačný viskozimeter HAAKE Roto Visco 1.

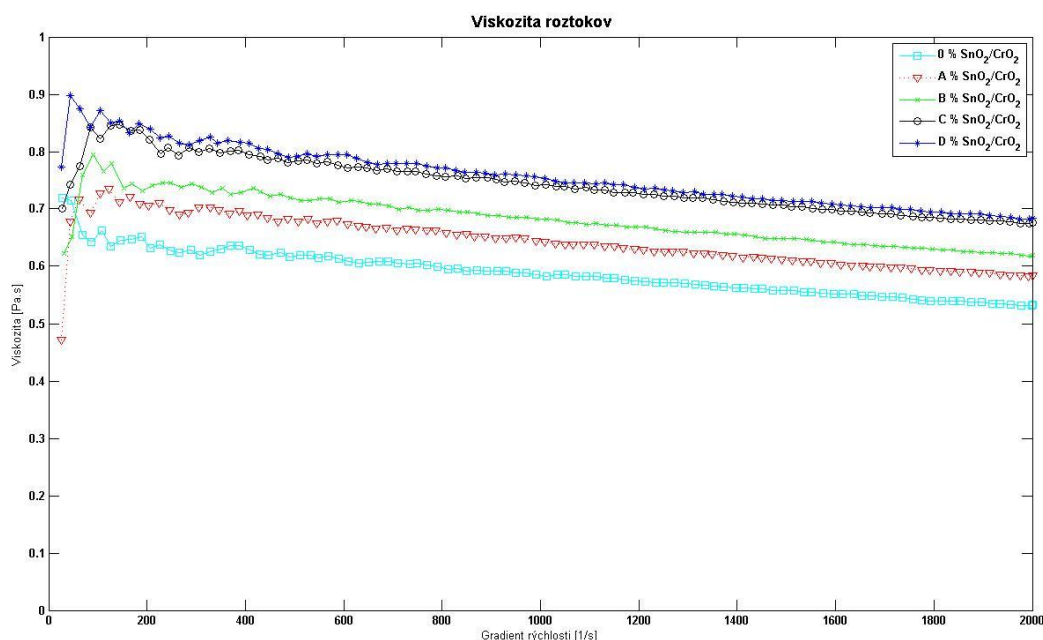
Princíp merania

Priamo merateľné veličiny u rotačného viskozimetru je uhlová rýchlosť ω (medzi otáčajúcim sa diskom a stojacou doskou), počet otáčok n za čas s ustáleného pohybu rotačného disku alebo krútiaci moment M_k , ktorý je merateľom veľkosti viskozity kvapaliny. Meraním sa získavajú údaje vplyvu gradientu rýchlosti na viskozitu roztokov. [27]

Pre každý z použitých roztokov bolo zmerané 300 hodnôt. Polyuretánové roztoky boli merané pri gradientu rýchlosti 2000 1/s.

Gradient rychlosti 2000 1/s

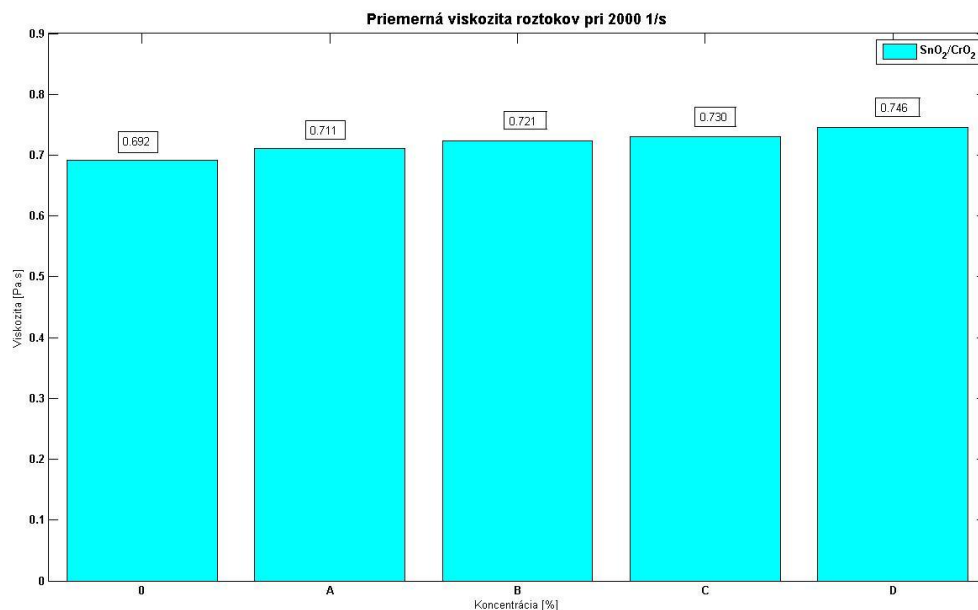
Z meraných výsledkov viskozity vyplynulo, že pri rastúcom gradientu rýchlosti, všetky tokové krivky roztokov klesajú (graf 1). Podľa viskozity získanej z jedného cyklu merania je vidieť i závislosť zmeny viskozity v závislosti na raste koncentrácie častíc. Čím vyššia koncentrácia častíc v polymérnom roztoku, tým vyššia viskozita. Polymér bez prítomnosti katalytických častíc, tj. označený 0 % častíc má najnižšiu viskozitu, ale polymér obsahujúci najväčšiu koncentráciu častíc, tj. označený D % častíc má najvyššiu viskozitu.



Graf 1 Závislosť viskozity na častic pri gradientu rýchlosti 2000 1/s.

Taktiež bolo graficky spracovaná priemerná viskozita všetkých sad roztokov použité v experimente tj. tri cykly merania. Priemerná viskozita pre jednotlivé roztoky je graficky spracovaná v grafe 2. Pomocou stĺpcového grafu je vidieť závislosť obsahu koncentrácie častíc v roztoku na viskozitu. Polyuretánový roztok neobsahujúci častice má najnižšiu viskozitu (najmenšia výška stĺpca), najvyššiu viskozitu má roztok obsahujúci najväčšie percento častíc $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ v roztoku tj. D. Viskozita meraných roztokov je zoradená od od najmenšej viskozity po najväčšiu pre dané roztoky.

$$0 < A < B < C < D.$$

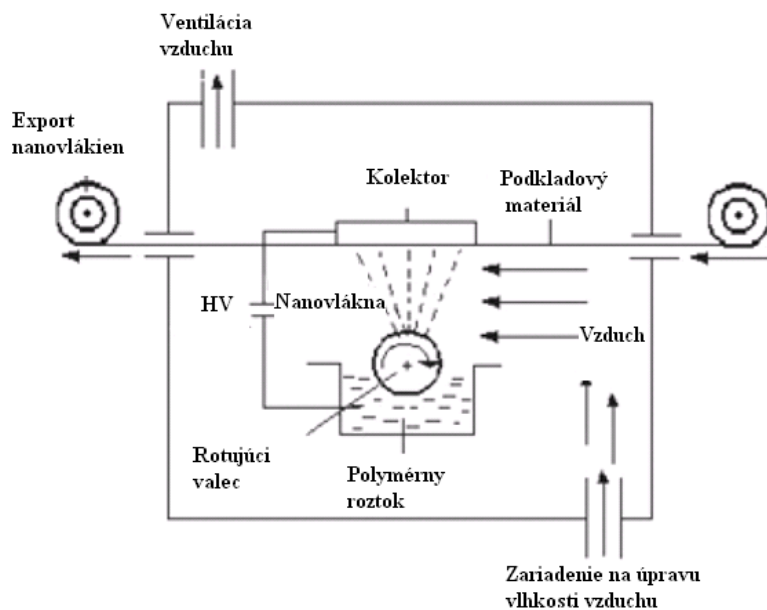


Graf 2 Priemerná viskozita všetkých polymérnych roztokov v závislosti na koncentrácii častíc pri gradientu rýchlosti 2000 1/s.

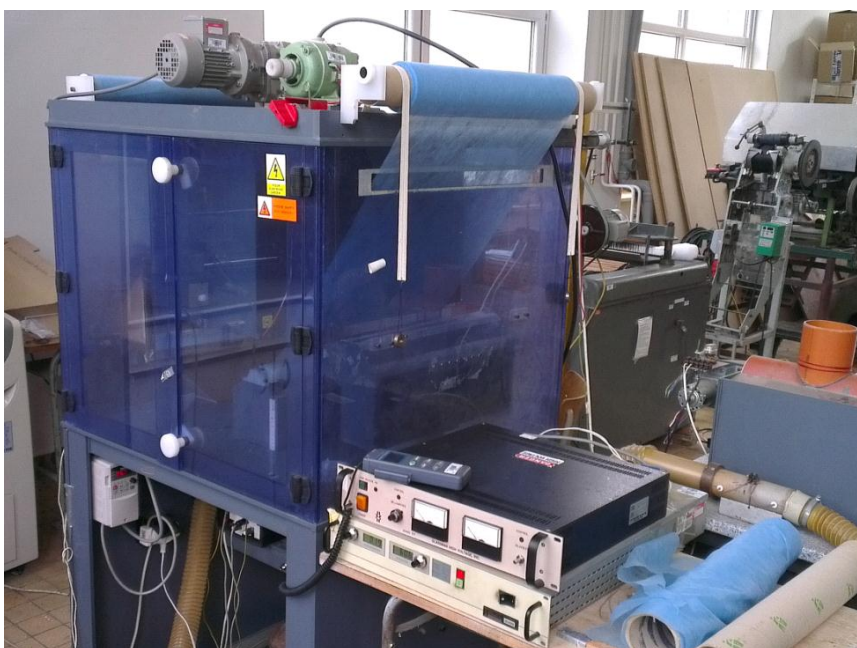
4.2.2 Výroba nanovlákien

Nanovlákná pre filtračné účely boli vyrobené elektrostatickým zvlákňovaním pomocou technológie Nanospider, ktorý sa nachádza v polovýrobe na Katedre netkaných textílií a nonvlákenných materiálov. Súčasťou Nanospider je zariadenia pre vysoké napätie, rotačný valec na tvorbu nanovlákien, polypropylénová nádoba na polymér, uzemnený kolektor, podkladová netkaná textília (spunbond) na ukladanie vzniknutých nanovlákien a pre odťah vlákien, zvlhčovač vzduchu a odsávacia šachta.

Nanospider umožňuje produkciu nanovlákien efektívne. Efektivitu produkcie nanovlákien zapríčiňuje väčšie množstvo tvorby Taylorových kužeľov na hladine roztoku dôsledkom pôsobenia vysokého napätia (cez taveninu alebo roztok prechádza vysoké napätie). Z Taylorových kužeľov sa tvoria nanovlákná o malom priemere. Schéma elektrostatického zariadenia je na obr. 22. Na obr. 23 sa nachádza zariadenie v reálu, ktorý bol použitý pre zvláknenie všetkých koncentrácií polyuretánových roztokov.



Obr. 22 Schéma elektrostatického zariadenia, technológia Nanospider. [13]



Obr. 23 Elektrostatické zariadenie v reálu.

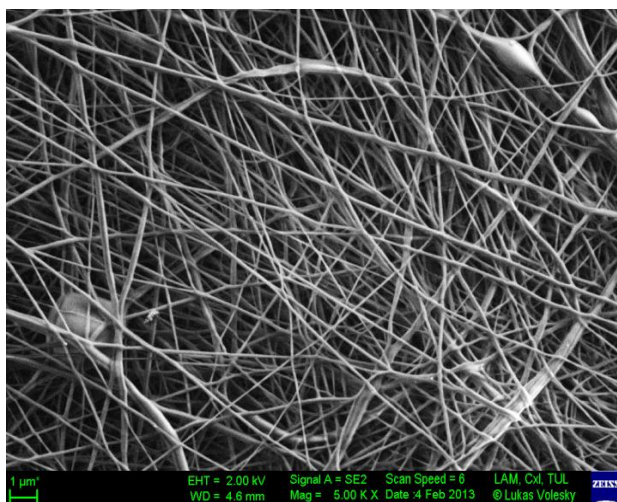
Na tvorbu nanovláknien pre všetky sady polymérnych roztokov obsahujúce katalytické častice a bez prítomnosti častíc bol použitý valec.

K výrobe nanovláknien dochádzalo za presne stanovených podmienok. Polyuretánový roztok je citlivý na vlhkosť a teplotu, a preto pri elektrostatickom

procesu boli tieto parametre udržiavané na nízke hodnoty počas celého procesu výroby nanovláknien. Ďalšie parametre, ktoré bolo potrebné nastaviť pre proces elektrostatického zvlákňovania sú: vzdialenosť medzi elektródami, reaktívna vlhkosť, rýchlosť odťahu nanovláknien, napätie. Na základe týchto parametrov pre elektrostatické zvlákňovanie bol docielený správny chod Nanospideru v priebehu zvlákňovania polyuretánových roztokov.

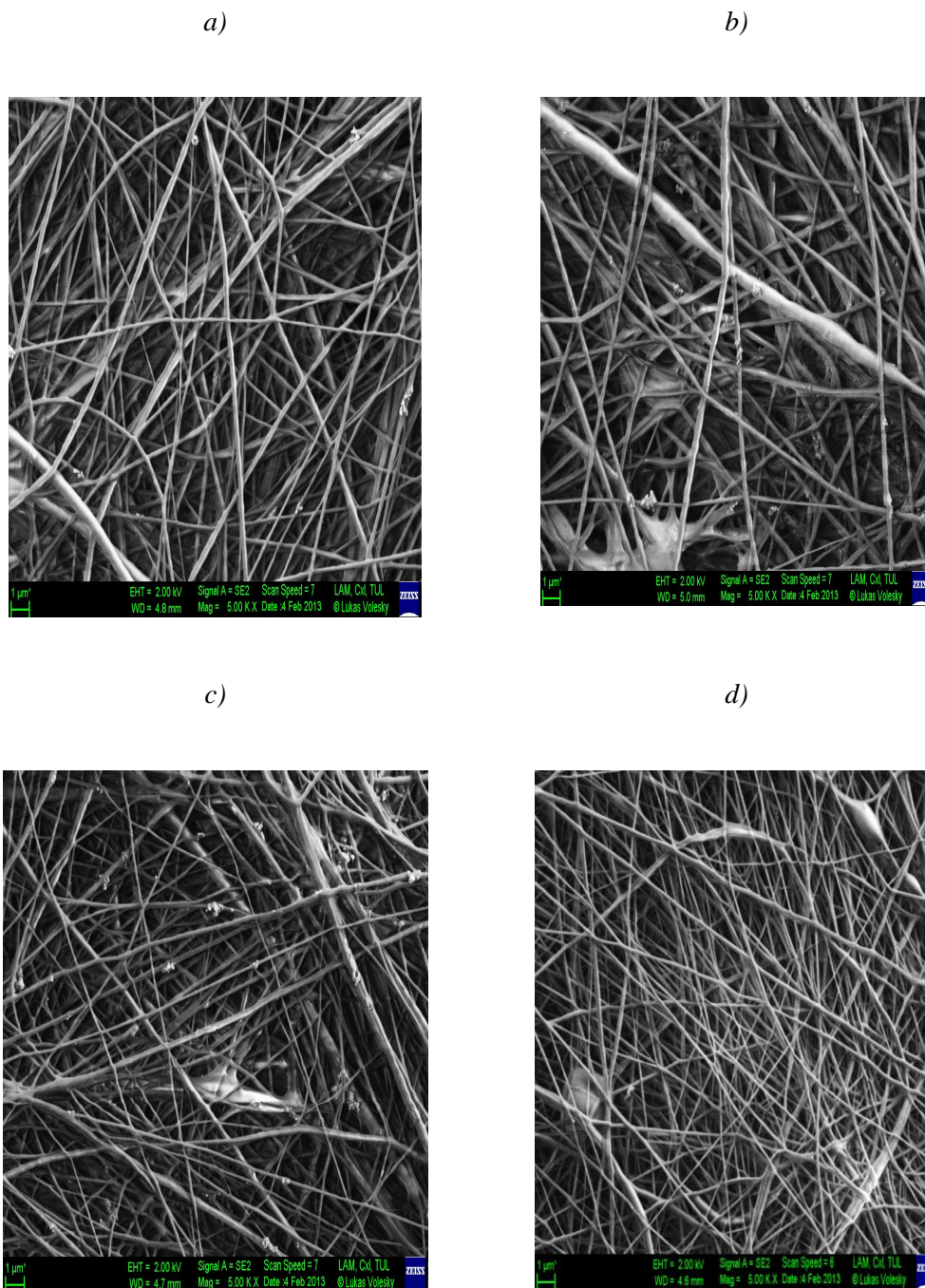
4.2.3 Štruktúra a zloženie nanovlákennej vrstvy

Výsledné nanovláknenné vrstvy boli preskúvané pomocou elektrónového rastrovacieho mikroskopu SEM. Boli získané zábery štruktúry nanovláknien pre všetky sady filtrov. Nanovláknenné štruktúry vzoriek boli zväčšené 10 000krát. Na prvom zábere (obr. 24) je nanovláknenná štruktúra z polyuretánového roztoku. Zo snímku tejto štruktúry je vidieť, že v nanovlákennej vrstve sa vyskytujú vlákna rôznych priemerov, vlákna majú ojednotený charakter a povrch vlákien je hladký.



Obr. 24 Polyuretánová nanovrstva, detailný záber z SEM mikroskopu.

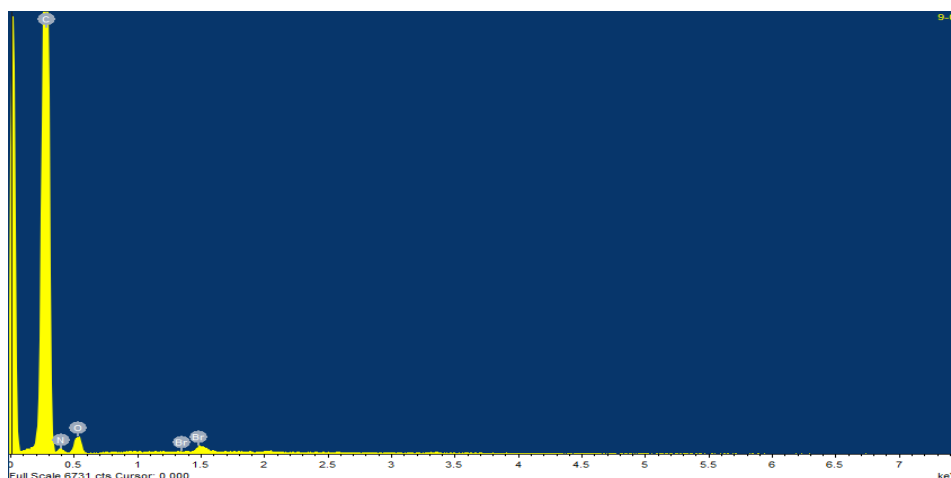
Ďalšie zábery (obr. 27 a, b, c, d) nanovláknenných vrstiev obsahujúce SnO_2 a CrO_2 častice, tj. A – D % koncentrácie, boli získané taktiež pomocou SEM mikroskopu. Zo záberov je vidieť, že vo vlákennej štruktúre sa nachádzajú vlákna rôznych priemerov, vlákna majú hladký povrch a ojednotený charakter. Na povrchu nanovlákennej vrstvy sa nachádzajú katalytické častice SnO_2 a CrO_2 .



Obr. 25 Štruktúra polyuretánovej nanovrstvy obsahujúcej kat. častice SnO_2 a CrO_2 : a) A % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$, b) B % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$, c) C % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$, d) D % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$.

Bola prevedená chemická analýza vlákien pomocou eleknergiovo transmintného mikroskopu, tzv. EDS (Energy Dispersive Spektroskopy), ktorý možňuje kvalitatívnu a kvantitatívnu chemickú mikroanalýzu. Funguje na princípe merania energie röntgenového žiarenia, ktoré je vyvolané dopadom priameho elektrónu na valenčný elektrón prvku. Každý prvok má inú energiu röntgenového žiarenia a podľa

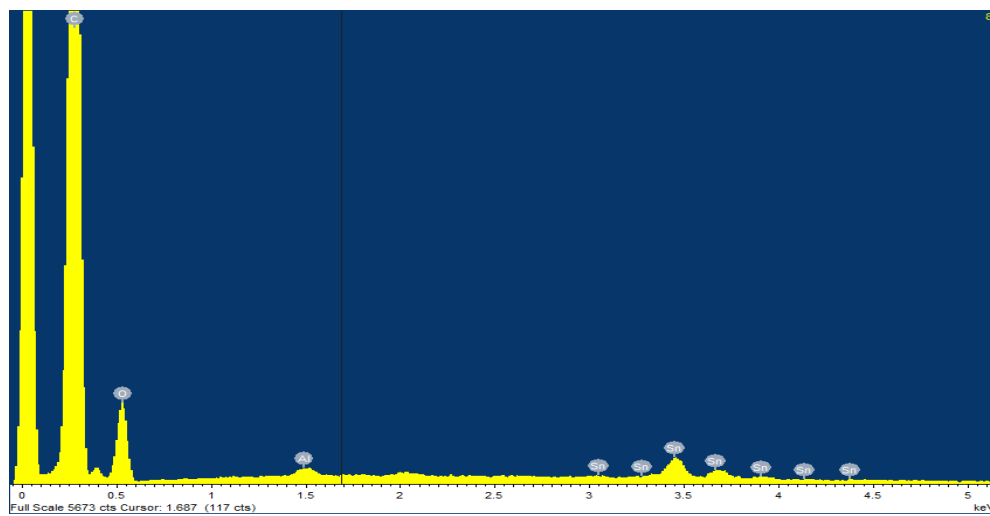
typu a kvalita röntgenového žiarenia je určený ty a množstvo prvku v analyzovanom vzorku. Na obr. 26 je chemická analýza polyuretánových vlákien.



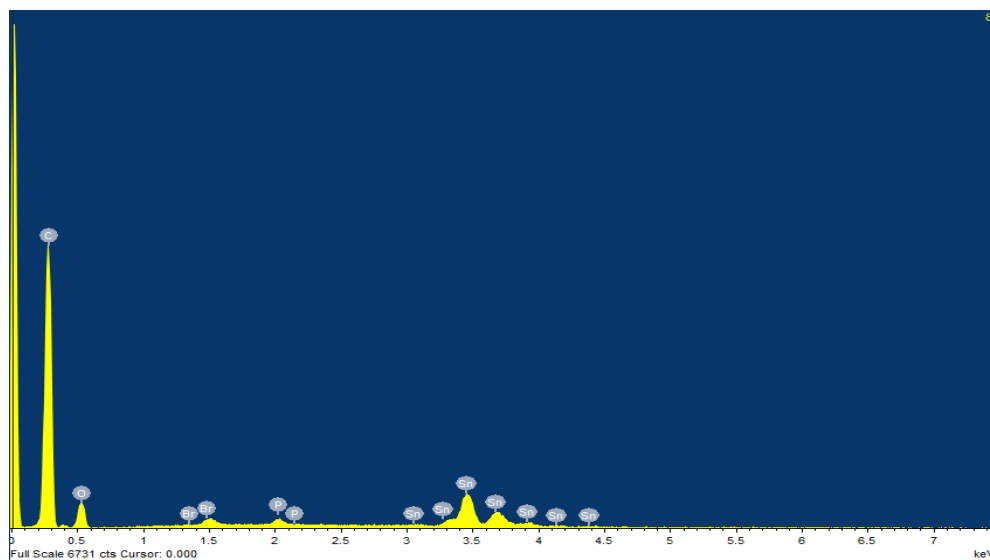
Obr. 26 Zloženie polyuretánových vlákien, záber z EDS mikroskopu.

Na obr. 27 a, b) a 28 a, b) je zloženie polyuretánových vlákien obsahujúce na povrchu častice SnO_2 a CrO_2 o koncentrácií A, B, C, D %. Z analýzy je vidieť presnú koncentráciu častíc, kde výška píkov závisí od koncentracii analyzovaných prvkov. Na záberov z EDS sa vyskytuje chemický prvok hliník (Al), je to z dôvodu toho, že výška píku brómu (Br) a hliníku je rovnako vysoká a došlo k zámene k pomenovaní prvkov.

a)

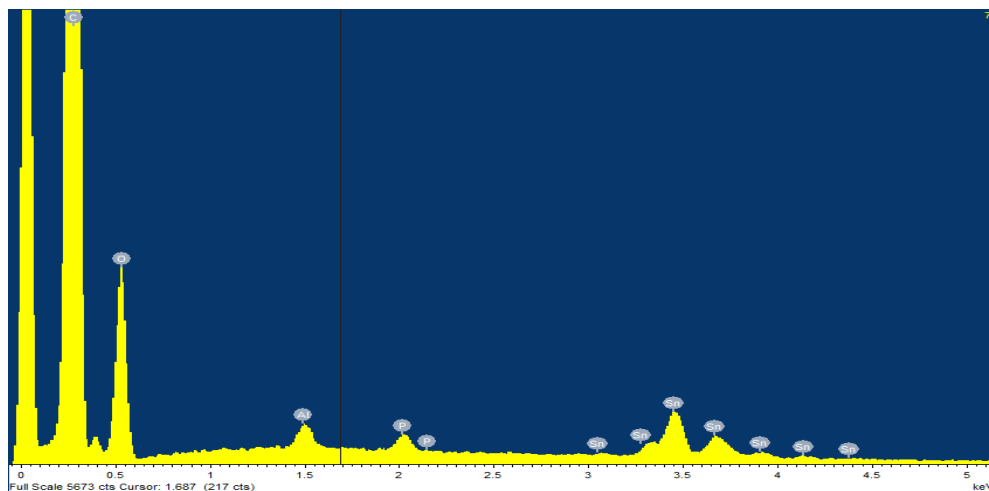


b)

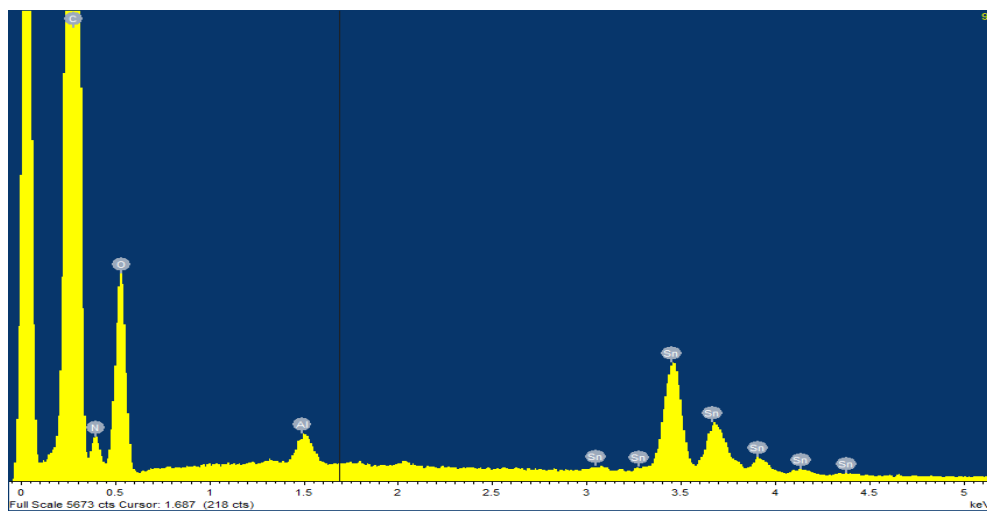


Obr. 27 Zloženie polyuretánových vlákien obsahujúce SnO_2CrO_2 : a) A % častíc, b) B % častíc.

c)



d)



Obr. 28 Zloženie polyuretánových obsahujúc SnO₂CrO₂: a) C % častíc, b) D % častíc.

4.2.4 Priemer nanovlákien

Priemer nanovlákien bol meraný pomocou programu Lucia 32G. Boli merané všetky sady nanovláknenných vrstiev tj. nanovlákná, ktoré obsahovali katalytické častice a bez prítomnosti častíc. Z každej nanovlákennej vrstvy bolo namerané 300 priemerov vlákien.

Vplyv na priemere vlákien má soľ TEAB, molekulová hmotnosť polyméru, viskozita, vodivosť roztoku, vzdialenosť elektród elektrostatického zariadenia, atď. Čím viac sa soli TEAB nachádza v polymérnom roztoku, tým väčší priemer vykazujú

vlákna. [10] Bolo použité optimálne percento soli TEAB pre polyuretánový roztok, tj. 0,87 % hmotnostnej koncentrácie pomocou, ktorej bolo dosiahnuté optimálne priemery vlákien v nanovlákennej vrstve.

Pre výpočet aritmetického priemeru vlákien A_n a váhového priemeru vlákien A_w boli použité nasledovné vzťahy:

$$A_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (4.2.1)$$

$$A_w = \frac{\sum n_i d_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (4.2.2)$$

A_naritmetický priemer vlákien [nm],

A_wváhový priemer vlákien [nm],

n_ičíslo (počet) vlákien,

d_ipriemer vlákna [nm].

Následne bol počítaný koeficient zjednotenia vlákien C_{FU} , ktorý podáva informácie o distribúcii priemerov vlákien vyskytujúce sa v nanovlákennej štruktúre, vypočíta sa:

$$C_{FU} = \frac{A_w}{A_n} \quad (4.2.3)$$

C_{FU}koeficient zjednotenia vlákien [-].

Čím sa koeficient zjednotenia vlákien približuje k hodnote 1, vlákna majú takmer rovnaký priemer vo vlákennej štruktúre. V tab. 3 sú vypočítané a uvedené A_n , A_w , d_{min} , d_{max} , C_{FU} pre všetky vlákenné vrstvy získané z polyuretánového polyméru bez prítomnosti katalytických častíc SnO_2 a CrO_2 a s prítomnosťou častíc.

Tab. 3 Parametre vlákien k jednotlivým koncentráciám častíc $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$.

	Koncentrácia katalytických častíc $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ v roztoku [%]				
Arit. priemer A_n [nm]	120	217	284	225	192
Váhový priemer A_w [nm]	128	238	308	248	238
Koef. zjednotenia C_{FU}	1,07	1,09	1,08	1,10	1,23
Min. priemer $d_{\min.}$ [nm]	77	93	106	105	51
Max. priemer $d_{\max.}$ [nm]	244	606	672	839	633

Z nameraných priemerov vlákien a vypočítaných hodnôt podľa vzťahu: 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3 bolo zhodnotené, že nanovláknenné štruktúry z polyuretánu obsahujúce koncentráciu častíc 0, A - C % majú dobrú distribúciu priemeru vlákien vo vlákennnej vrstve. Podľa koeficientu C_{FU} u vlákennnej vrstvy bez prítomnosti katalytických častíc 0 % koeficient C_{FU} je najbližšie k hodnote 1. Taktiež i vlákenná vrstva obsahujúca A, B a C % katalytických častíc v polyuretáne vykazujú malý nárast koeficientu C_{FU} , takmer 1. U nanovláknenných vrstiev obsahujúce koncentráciu častíc D % bol nárast koeficientu C_{FU} vyšší ako hodnota 1 v porovnaní prvých štyroch vlákenných vrstiev tj. 0 - C %.

Pre lepšiu charakteristiku nameraných priemerov vlákien pre všetky sady nanovláknenných vrstiev boli graficky spracované pomocou histogramu. Histogram je typ grafu, ktorý zobrazuje kvantitatívne dáta o jednej premenne. Graficky sú znázornené distribúcie dát pomocou stĺpcového grafu. Stĺpce v grafu majú rovnakú šírku tzv. trieda (šírka intervalu), pričom výška triedy vyjadruje absolútnu četnosť sledovanej veličiny v danom intervale.

Grafické vyobrazenie nameraných priemerov vlákien boli spracované pomocou programu Matlab, kde boli zhodnotené namerané priemery vlákien novláknenných

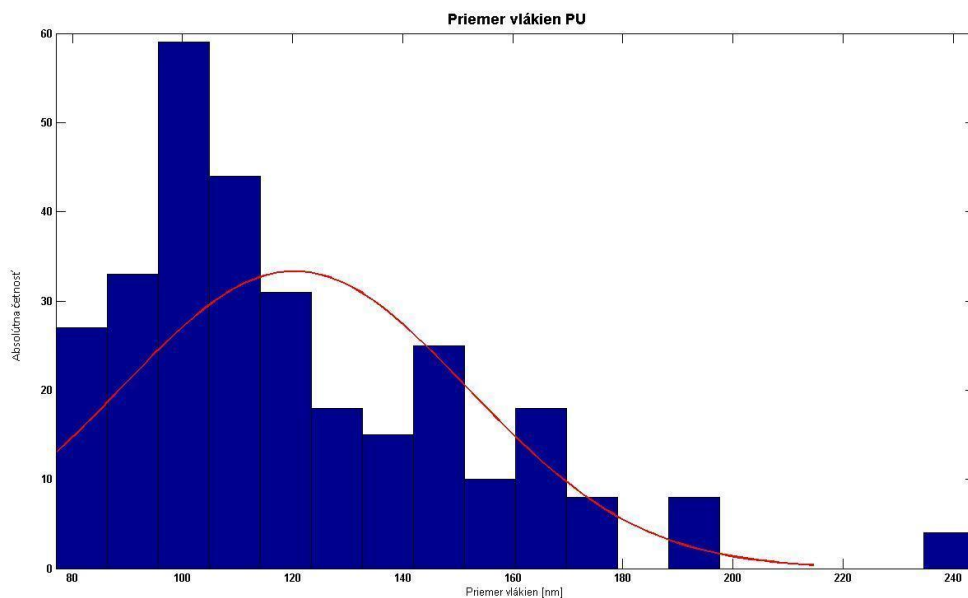
vrstiev bez prítomnosti SnO_2 a CrO_2 a s prítomnosťou častíc. Tvar histogramu je porovnávaný hustotou tj. symetrická krivka zvonovitého tvaru (Gaussova krivka). V tab. 4 sa nachádzajú základné štatistické údaje o nameraných priemerov vlákien šetkých nanovlákených vrstiev (0 – D % katalytických častíc) a to: priemer \bar{x} , modulus \hat{x} , medián \tilde{x} , smerodatná odchýlka s a variačný koeficient v .

Tab. 4 Parametre vlákien obsahujúce kat. častice $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ A a B %.

Koncentrácia kat. častíc $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ [%]	\bar{x} [nm]	\hat{x} [nm]	\tilde{x} [nm]	s [nm]	v [%]
0	120	111	100	31,46	26,15
A	217	201	212	68,22	31,49
B	284	212	212	80,86	28,38
C	225	212	212	71,99	26,15
D	192	184	96	94,06	26,15

a) Histogram pre priemery vlákien s 0 % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ častíc

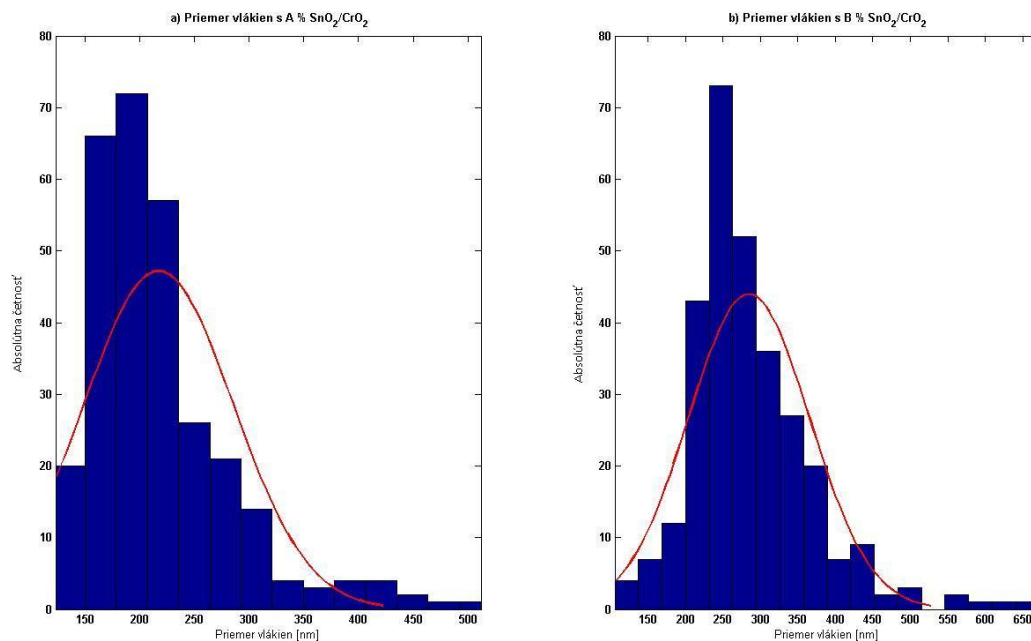
Vo vlákenej vrstve bez prítomnosti častíc sa najviac vyskytovali priemery vlákien od 102 do 114 nm, tj. 58 a 46krát z 300 nameraných priemerov. Z histogramu (graf 3) taktiež vyplýva, že rozloženie priemerov vlákien je zošikmený na jednu stranu. Znamená to, že vo vlákenej vrstve sa vyskytujú priemery vlákien, ktoré sú odľahlé od priemeru a od modusu.



Graf 3 Histogram pre priemer vlákien z polyuretánu.

b) Histogramy pre priemery vlákien s A a B % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ častíc

Z vyhodnotených dát pre koncentrácie A a B % katalytických častíc boli zostrojene histogramy (graf 4a). Histogramu pre koncentráciu A % častíc vykazuje, že z nameraných priemerov vlákien sa najviac vyskytujú vlákna o priemere 169 a 221 nm. tj. 68 a 72krát z celkového počtu dát. Histogram graf 4b) zobrazuje priemery vlákien pre koncentráciu B % častíc. Z nameraných priemerov sa vyskytovalo najviac priemer vlákien o 280 nm tj. 74krát z nameraného súboru. Taktiež z obidvoch histogramov vyplýva, že počet tried je viac napravo tj. histogram je zošikmený sprava.

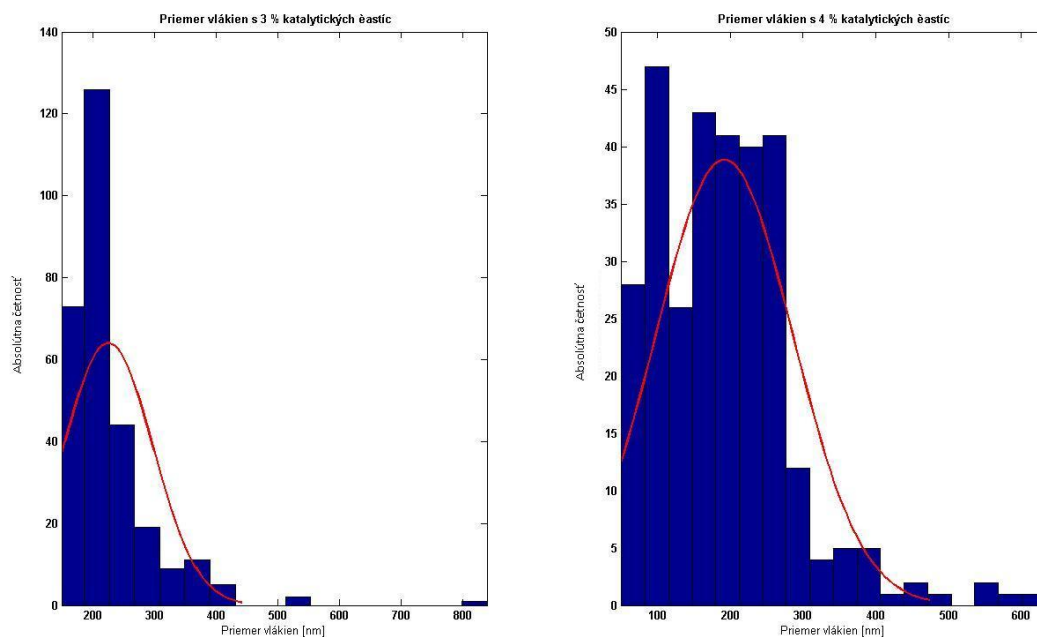


Graf 4 Histogramy priemerov vlákien pre koncentráciu $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ častíc : a) A % katalytických častíc b) a B % katalytických častíc.

c) Histogramy pre priemery vlákien s C a D % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ častíc

Histogramy pre koncentrácie C a D % častíc sa nachádzajú v spoločnom grafe 5. V grafe 5a) je histogram pre koncentráciu C % častíc a v grafe 5b) je pre koncentráciu D % častíc. Namerané priemery pre koncentráciu C % sa vyskytujú vlákna s priemerom 220, tj. 132 z nameraných dát. Histogram pre túto koncentráciu vykazuje i najmenší počet tried.

Z histogramu pre koncentráciu D % (graf 5b) vyplynulo, že najväčšiu četnosť majú vlákna o priemere 208 a 240 nm, tj. 45 a 44krát z nameraného súboru. Tvar histogramu je plochý, čo ma za následok, že frekvencia vlákien je vysoká, tj. veľká variácia priemerov vlákien z nameraného súboru.



Graf 5 Histogramy priemerov vlákien pre koncentráciu $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ častíc : a) C % katalytických častíc b) a D% katalytických častíc.

4.3 Testovanie filtrov

Pre testovanie účinnosti filtrov obsahujúce katalytické častice boli použité plyny vznikajúce pri spaľovacom procese motoru (CO , CO_2 , NO_x).

4.3.1 Charakteristika plynov

Výfukové plyny tvoria zmesi produktov, chemickej reakcie uhl'ovodíkového paliva a vzduchu. Automobilový benzín má obecný chemický vzorec C_mH_n . Pri spaľovaní uhl'ovodíkového paliva so vzduchom vzniká dokonalou oxidáciou uhlíku a vodíku obsiahnutého v palivu oxid uhličitý (CO_2 - bezfarebný plyn bez chute a zápachu) a voda (H_2O). Pri nedokonalej oxidácii týchto prvkov sú v spalinách prítomné oxid uhoľnatý (CO - bezfarebný plyn bez chute a zápachu) a vodík (H_2). Za vysokých teplôt vo spaľovacom priestore vznikajú oxidáciou vzdušného dusíku oxidy dusíku (NO_x) obsahujúce najmä oxid dusnatý (NO - bezfarebný plyn bez zápachu), menšieho množstva oxidu dusičitého (NO_2 - červenohnedý plyn štipľavého zápachu). Výfukové plyny obsahujú i nespálené uhl'ovodíky (C_xH_y). Taktiež aj kyslík (O_2) sa objavuje vo výfukových plynach, keď sa celé jeho množstvo nepoužije k oxidácií paliva, pretože bol v čerstvej zmesi v prebytku, alebo sa nevyužil z iného dôvodu. [47]

4.3.2 Metodika merania koncentrácie zložiek plynov

Pre koncentráciu splodín v spalinách bol používaný infračervený analyzátor, ktorý meral koncentráciu zložiek plynov CO_2 a CO a analyzátor s využitím chemickej luminiscencie pre zložku plynu NO_x . Analyzátor slúži pre kontinuálne meranie koncentrácie zložiek plynov. Zostava analyzátorov použitá v experimente na obr. 29.



Obr. 29 Zostava analyzátorov na meranie plynov.

Princíp merania koncentrácie zložiek plynov založený na absorpcie infračerveného žiarenia

Infračervená spektroskopie patrí do skupiny nedestruktívnych analytických metód, kde skúmaná látka nie je analýzou poškodená a poskytuje informácie o svojom zložení. [17]

Na meranie koncentrácie zložiek plynov, tj. CO_2 a CO bol použitý infračervený analyzátor Hartmann-Baraun URAS 3E. Merací efekt URASu 3E spočíva na rezonančnej absorpcie rotačných absorpčných pásiem špecifických pre jednotlivé heteroatomové plyny v rozsahu stredného infračerveného spektra medzi 2,5 až 12 μm

vlnovej dĺžky. V tomto rozsahu ležia vlastné kmity molekúl. Absorpcia zariadenia nastáva pri oddeľovaní frekvencií, ktoré sú priradené vlastným kmitom molekúl.

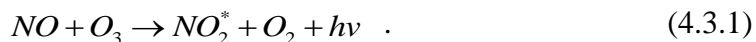
Jednotlivé plyny sa identifikujú pomocou ich vlastných absorpčných pásiem, pri adsorpcii dochádza k zvýšeniu teploty. Zároveň sa menia rotačné stavy molekúl. Takže vzniká spektrum molekúl, pričom absorpčné čiary priradené diskterným rotačným stavom sa objavujú ako jemná štruktúra v absorpčných pásoch náležitých kmitov molekúl. Vibračná energia molekúl súvisí s pevnosťou chemických väzieb, s molekulovou geometriou a taktiež s molekulovou štruktúrou. [18]

Analyzátor udáva koncentráciu plynov v hmotnostných jednotkách v % alebo ppm (Parts per million) tj. 10^6 násobok molarného zlomku. Predstavuje to hmotnostné množstvo sledovanej zložky v jednotke objemu analyzovanej zmesi. Stanový sa vynásobením koncentrácie príslušnej zložky jej hustotou. [18]

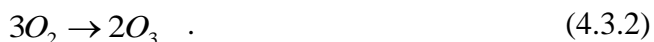
Princíp merania koncentrácie zložiek plynov s využitím chemickej luminiscencie

Na meranie zložky plynu NO_x bol použitý chemilumiscenčný analyzátor (CLA – ChemiLuminiscent Aalyser). Tento typ analyzátor sa vyznačuje citlivým a selektívnym meraním. [4]

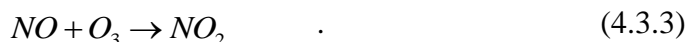
Chemická luminiscencia je emisia špecifických energetických kvánt (fotónov) prevážajúca v niektorých chemických reakciách. Globálny zápis reakcie pre oxidáciu oxidu dusného (NO) na oxid dusičitý (NO_2) ozónom (O_3) je nasledovný:



Kde $h\nu$ predstavuje energetické kvantum (h – Plancková konštanta $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s, ν - frekvencia). Hviezdica v exponentu NO_2^* predstavuje, vzniknutú molekulu oxidu dusičitého v excitovanom stave, tzn. že má vyššiu energiu než odpovedá bežným podmienkam. Prebytok energie sa molekula NO_2^* zbaví vysielania fotónu. Uvedená chemická reakcia 4.3.1 nie je významne ovplyvňovaná ostatnými zložkami prítomných v zmesi plynu. Energia fotónu odpovedá blízkej infračervenej oblasti (medzi 600 a 2 500 nm). Ozón je získaný zo vzdušného kyslíku reakciou:



Zložky $3O_2$ majú väčší energetický obsah a táto energia je dodaná kyslíku. Je zavedením kyslíku do ultrafialového žiarenia. Ďalej vzduch prúdi okolo ortuťovej výbojky a časť kyslíku sa pritom dopadajúcim ultrafialovým žiarením mení na O_3 . Množstvo vzniknutého O_3 nie je kritický, pokiaľ je v prebytku podľa reakcie:



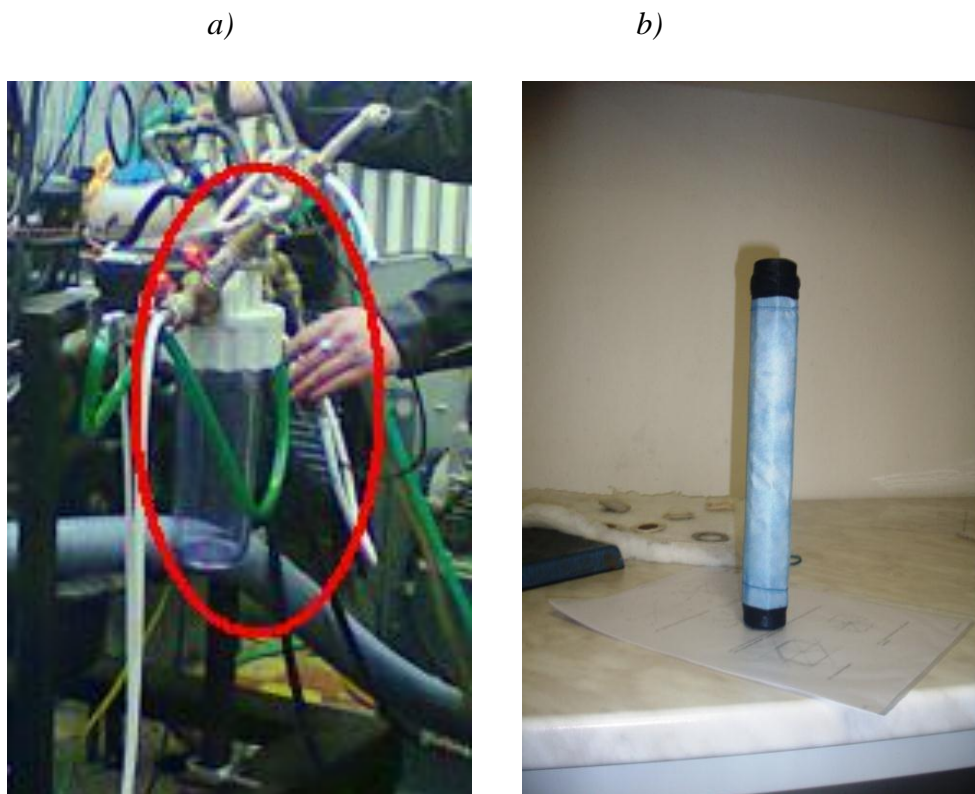
Vzniknutá zmes O_3 so vzduchom je následne vedená do meracej kyvety analyzátoru, kde O_3 reaguje s NO . Analyzátor udáva koncentráciu plynu NO_x v hmotnostných jednotkách ppm. [4]

4.4 Proces testovania katalytickej účinnosti plyných filtrov

Testovanie efektivity všetkých filtrov, tj. nanovlákaná s a bez prítomnosti katalytických častíc SnO_2 a CrO_2 na nanovlákennej vrstve, prebiehalo pomocou spaľovacieho motoru na benzínový pohon. Každý filter sa podrobil 20 min. skúške plynmi vzniknuté pri spaľovaní procese. Jednotlivé koncentrácie plynov počas merania boli nepretržite zaznamenávané pomocou analyzátorov. Zmeny koncentrácie plynov boli spracované graficky pomocou programu Matlab.

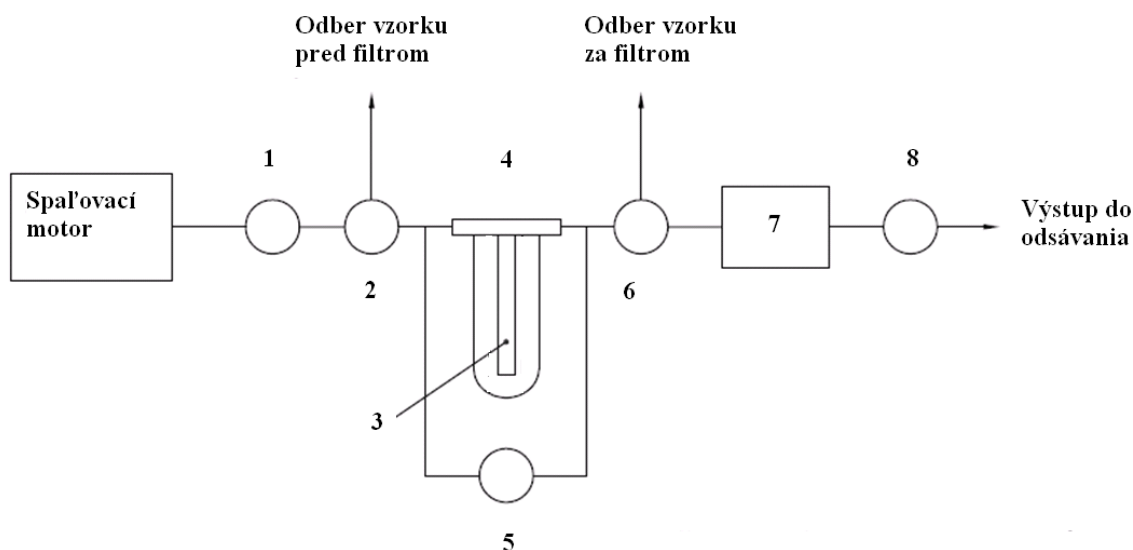
Princíp merania

Nanovláknenný filter o rozmere 19x15cm bol umiestnený do filtračnej komory (obr. 30 a). Predná vrstva nanovlákieň obaľovala vnútornú súčasť patróny (obr. 30 b). Každá sada filtrov bola podrobená 1krát meraciemu procesu, kde cez filtre bol prehnaný normovaným prietok plynu vzniknutý pri spaľovaní procese motora. Na normovanie prietoku plynu bolo použité zariadenie rotameter.



Obr. 30 Filtračná komora: a) vonkajšia časť komory, b) vnútorná súčasť filtračnej komory, ktorú pokrýva polyuretánový filter.

Pre experimentálne účely bolo so spoluprácou Katedry vozidiel a motorov (KVM) zostavená meracia trať (obr. 31) tj. smer toku plynov zo spaľovacieho motoru ku testovanému filtru. Výfukové plyny z motoru boli chladené na teplotu 25°C. V priebehu merania bola udržiavaná konštantná teplota výfukových plynov.



Obr. 31 Schéma meracej trate: 1 – chladič výfukových plynov, 2 – ventil odberu vzoriek pred filtrom, 3 – filter, 4 – filtračná komora, 5 – snímač diferentného tlaku, 6 – ventil odberu vzoriek za filtrom, 7 – výveva pre presávanie vzoriek spalín, 8 – rotameter.

Na obr. 32 je detailný záber odberného miesta plynov pre testovanie katalytickej efektivity filtrov. Pre testovanie bol používaný spaľovací motor tzv. zážehový motor. Tento typ motoru bol zvolený z dôvodu, aby plyny zo spaľovacieho procesu obsahovali čo najmenšie percento pevných častíc.



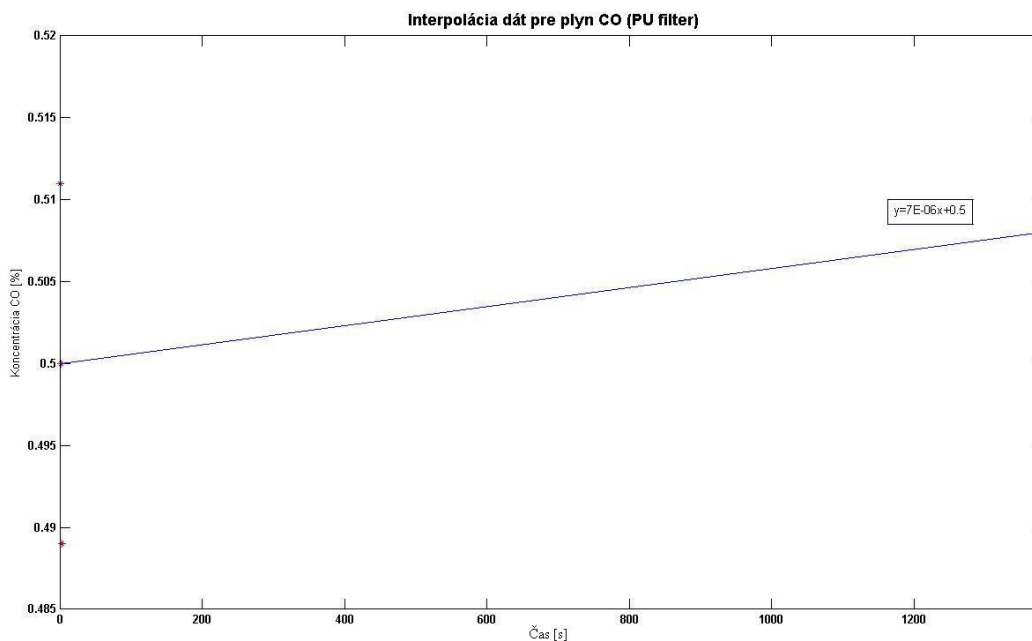
Obr. 32 Odberne miesto meraných plynov.

Pred každým meraním bolo potrebné dosiahnuť rovnaké koncentrácie sledovaných výfukových plynov, tj. CO, CO₂, NO_x. Po dosiahnutí žiadaných koncentrácií plynných zložiek sa uskutočnilo testovanie filtrov.

4.4.1 Testovanie polyuretánového filtru

Najprv bol podrobený testovaniu filter bez prítomnosti katalytických častíc SnO₂/CrO₂ tj. nanovláknový filter z polyuretánu. Cez filter bol prehnaný plyn o normovaným prietokom tj. 5l/min. Celkové testovanie jednotlivých filtrov trvalo 25 až 30 min. Najprv sa vháňal plyn pred filter 3 až 5min, po ubehnutí doby boli vháňané výfukové plyny skrz filter 20 min., kde sa sledovala zmena koncentrácie plynných zložiek (CO, NO_x, CO₂), po testovaní sa vháňal plyn opäť pred filter 3 až 5 min. Pre zmenu smeru toku plynu bol používaný ventil znázornený na meracej trati (obr. 31 - 2). Koncentrácie plynných zložiek boli počas celého merania zaznamenané a graficky vyhodnotené. Filter bez katalytických častice bol podrobený testu z dôvodu, aby sa vylúčila sorpcia a katalytická aktivita filtru pre jednotlivé plyny. Dáta, ktoré boli získané z analyzátorov, bolo najprv potrebné previesť lineárnu interpoláciu, zvlášť pre všetky zložky plynov. Interpolácia bola prevedená z dôvodu, aby sa upravil čas medzi dejmi, tj. čas medzi meraním a čas medzi záznamom koncentrácie plynných zložiek pomocou analyzátorov.

V grafe 6 je znázornená rovnica lineárnej interpolácie. Interpolácia v numerickej matematike znamená nájsť približnú hodnotu funkcie v nejakom intervale, keď je jej hodnota známa len v niektorých iných bodoch tohto intervalu. Používa sa v prípade, keď hodnoty funkcie v určitých bodov intervalu sú uvedené v tabuľke alebo sú získané z merania. Rovnica priamky bola získaná z prvých a posledných troch časových záznamov a záznamov z analyzátoru pre plyn CO, hodnoty sú uvedené v tab. 5 pre zostrojenie grafu 6. Rovnica priamky ($y = 7E - 06x + 0,5$) bola použitá na linearizáciu plynu CO, za x sa dosadzovala hodnota času. Po vypočítaní bola získaná presná koncentrácia plynu CO v danom čase.

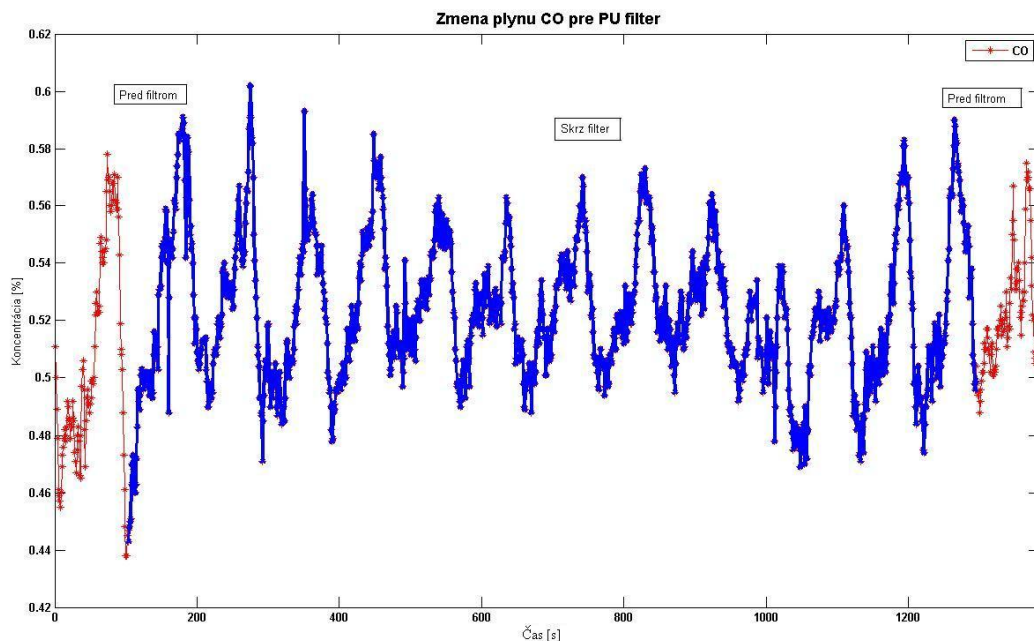


Graf 6 Interpolácia dát pre koncentráciu 0 % pri testovaní plynom CO.

Tab. 5 Dáta z analyzátoru pre interpoláciu (polyuretánový filter).

	Záznamy z analyzátoru pre plyn CO					
Čas [s]	1	2	3	1381	1382	1383
Koncentrácia CO [%]	0,511	0,500	0,489	0,508	0,508	0,513

Filter, ktorý neobsahoval žiadne katalytické častice bol testovaný 23 min plynmi zo spaľovacieho motoru. Z údajov získaných z analyzátoru bola spracovaná zmena koncentrácie v priebehu času (graf 7), kde červená farba krivky ukazuje smer plynu, tj. pred, skrz filtrom a opäť pred filtrom. Koncentrácia zložky plynu CO nevykazuje žiadne zmeny v priebehu zmeny plynu.



Graf 7 Zmena koncentrácie CO v priebehu testovania pre koncentráciu 0 %.

V časovom intervale 20 min. bol vháňaný plyn zo spaľovacieho procesu, skrz filter bez katalytických častíc. Krivka má rovnaký charakter bez ohľadu s kontaktom s zmesami plynov (CO, CO₂, NO_x) s vlákenným filtrom z polyuretánu. Bola vypočítaná zvlášť efektivita filtru pre plyny CO, CO₂ a NO_x podľa vzťahu 4.4.1.

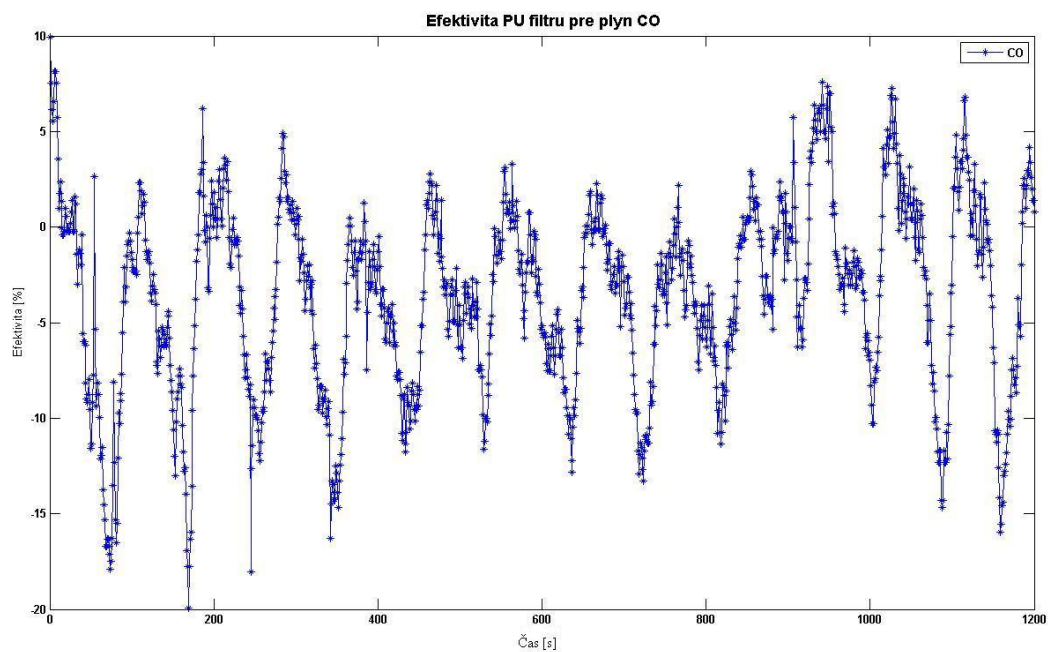
$$E = \frac{(G_2 - G_1)}{G_2} * 100 \quad (4.4.1)$$

Eefektivita filtru [%],

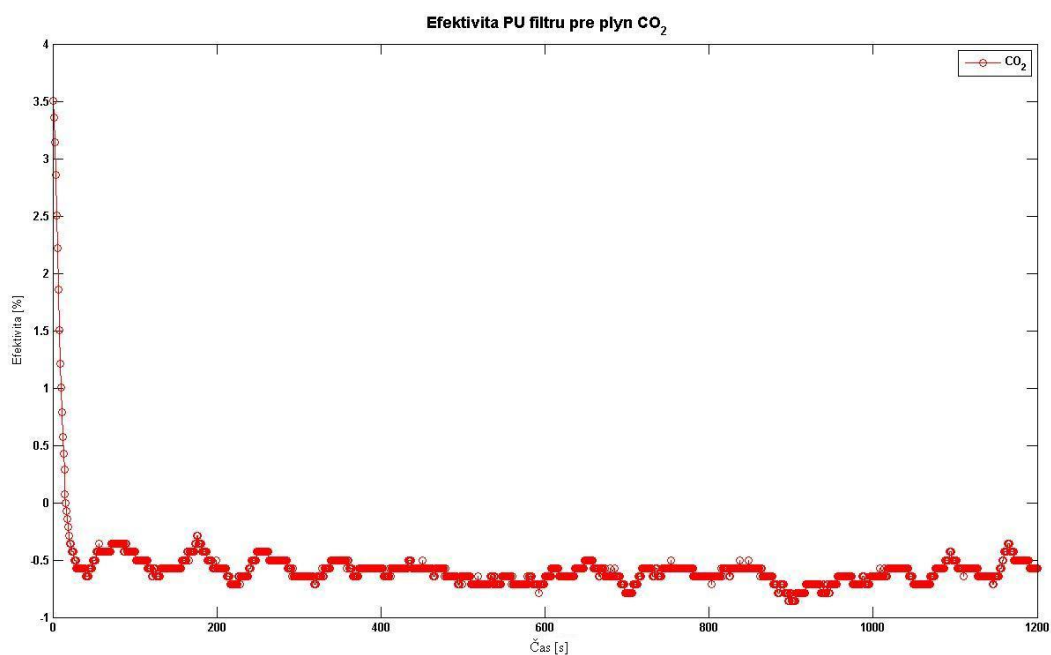
G_1koncentrácia plynu – neinterpolovaný údaj [%; ppm],

G_2koncentrácia plynu – interpolovaný údaj [%; ppm].

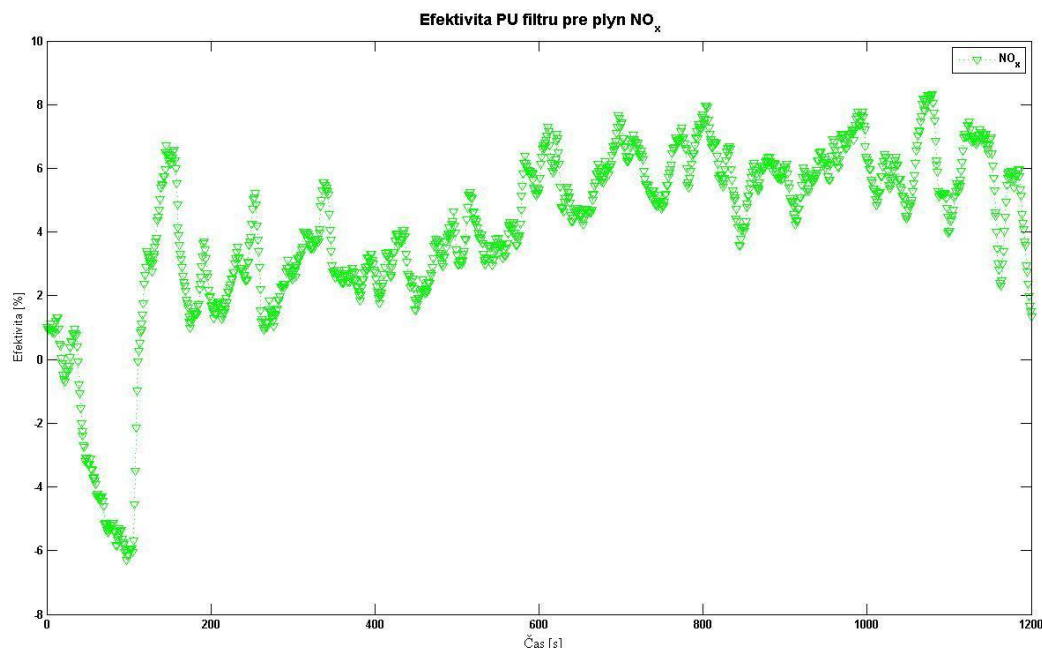
Boli jednotlivo graficky vynesené efektivity pre zložky plynov: CO, CO₂ a NO_x (graf 8, 9 a 10).



Graf 8 Efektivita filtru pre zložku CO emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu 0 %.



Graf 9 Efektivita filtru pre zložku CO₂ emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu 0 %.



Graf 10 Efektivita filtru pre zložku NO_x emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu 0 %.

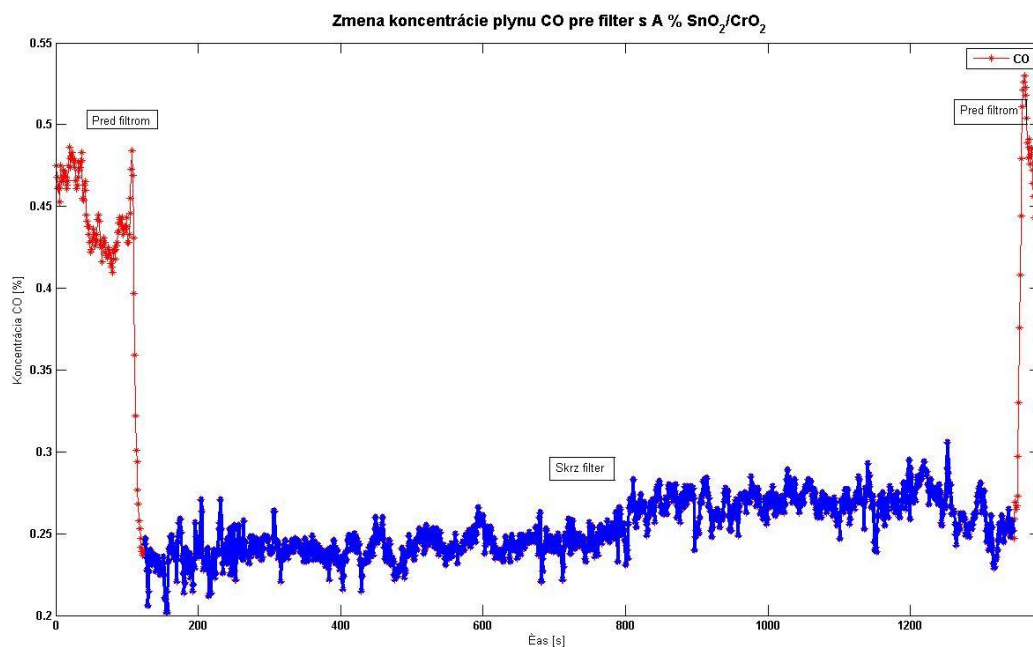
Priemerné hodnoty efektivity pre jednotlivé plyny sa nachádzajú v tab. 6. Pre hodnoty zmesi plynov CO a CO_2 je efektivita záporná. Je to z dôvodu prevedenia interpolácie a výpočtu efektivity podľa vzťahu 4.4.1.

4.4.2 Testovanie filtrov s obsahom katalytických častíc

Rovnakým spôsobom boli testované filtre obsahujúce A, B, C a D % katalytických častíc $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$. Získané dáta z analyzátorov boli interpolované rovnakým spôsobom ako názorná ukážka pre plyn CO (filter z PU bez katalytických častíc).

Testovanie filtru s obsahom A % trvalo 24 min. Výfukové plyny zo spaľovacieho motoru boli najprv vŕhané pred filter 2 min., skrz filter 20 min. a opäť pred filter 2 min. Grafické znázornenie zmeny pre konkrétnu zložku plynu tj. plyn CO sa nachádza v grafe 11, kde červená krivka grafu znázorňuje zmenu efektivity. Z grafu je vidieť pokles koncentrácie plynu v časovej oblasti od 180 do 1380 s (1200 s skrz filter). Nárast koncentrácie plynov je viditeľný v časovej oblasti, keď tok plynov bol pred filtrom. Priebeh merania je možné graficky naznačiť pre zložky plynov: CO_2 a NO_x . Táto zmena smeru výfukových plynov nám nepoukazuje na cieľ experimentálnej

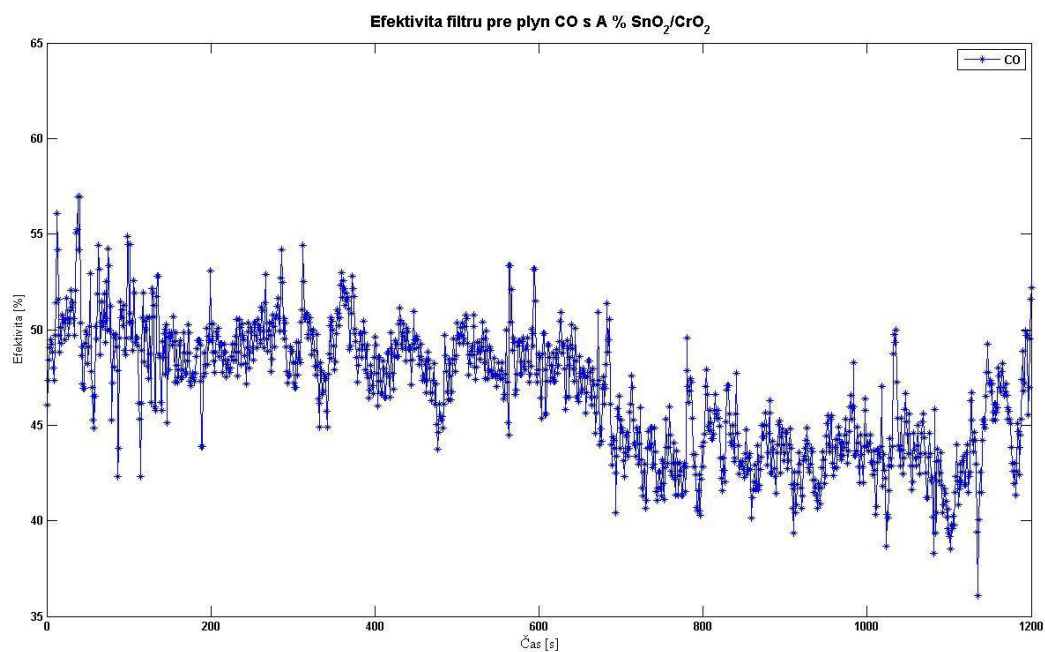
práce, a z toho dôvodu nebude tomu venovaná pozornosť, tzn. neboli graficky spracované. Cieľom práce je testovanie efektivity plynu, tj. časová oblasť 20 min. (prechod plynu skrz filter).



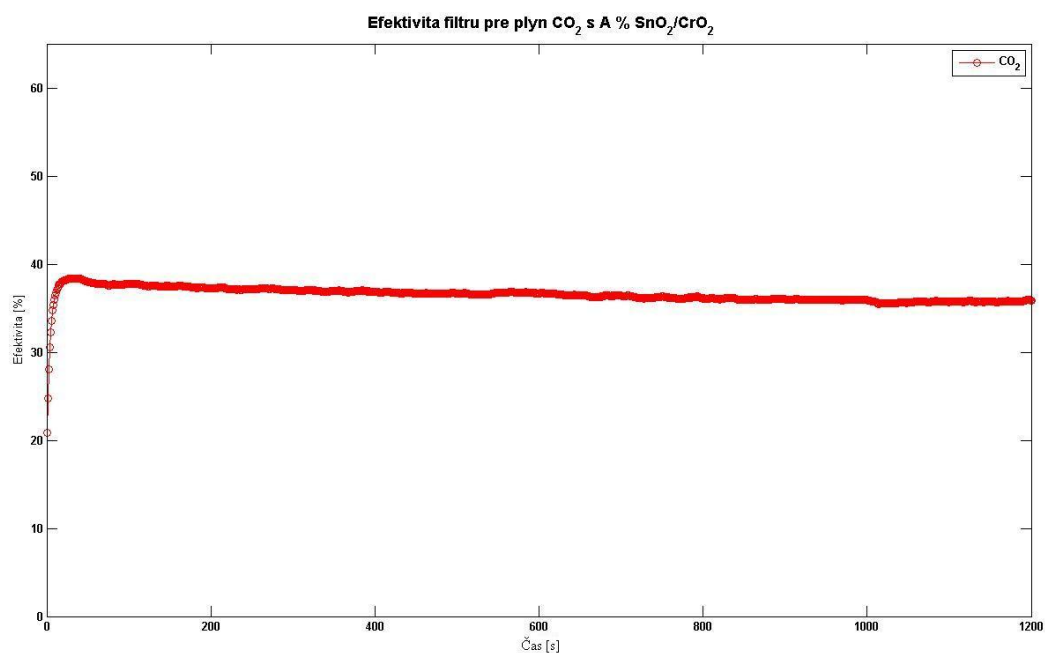
Graf 11 Zmena koncentrácia CO v priebehu testovania pre koncentráciu A %.

Získané dáta o koncentracii zložiek plynu: CO, CO₂ a NO_x pre filter s A % častíc bola rovnakým spôsobom vypočítaná efektivita k jednotlivým plynom podľa vzťahu 5.5.1. Efektivita v čase, tj. 20 je znázornená zvlášť pre zložky plynu: CO (graf 12), CO₂ (graf 13), NO_x (graf 14). Priemerná efektivita pre jednotlivé zložky plynov sa nachádza v tab. 6. Efektivita pre zložku plynu: $E_{CO} = 46,70 \%$, $E_{CO_2} = 36,24 \%$ a $E_{NO_x} = 40,85 \%$. Výsledné hodnoty efektivity pri tejto koncentrácii poukazujú na katalytickú aktivitu SnO₂/CrO₂ častíc pri kontakte so všetkými zmesami plynov. Pri katalytickej reakcie dochádza najprv k povrchovej adsorpcii zmesi plynov, oxidácii kyslíkom a následne desorpcii zmenených plynov, tj. zmena (pokles) koncentrácie plynov.

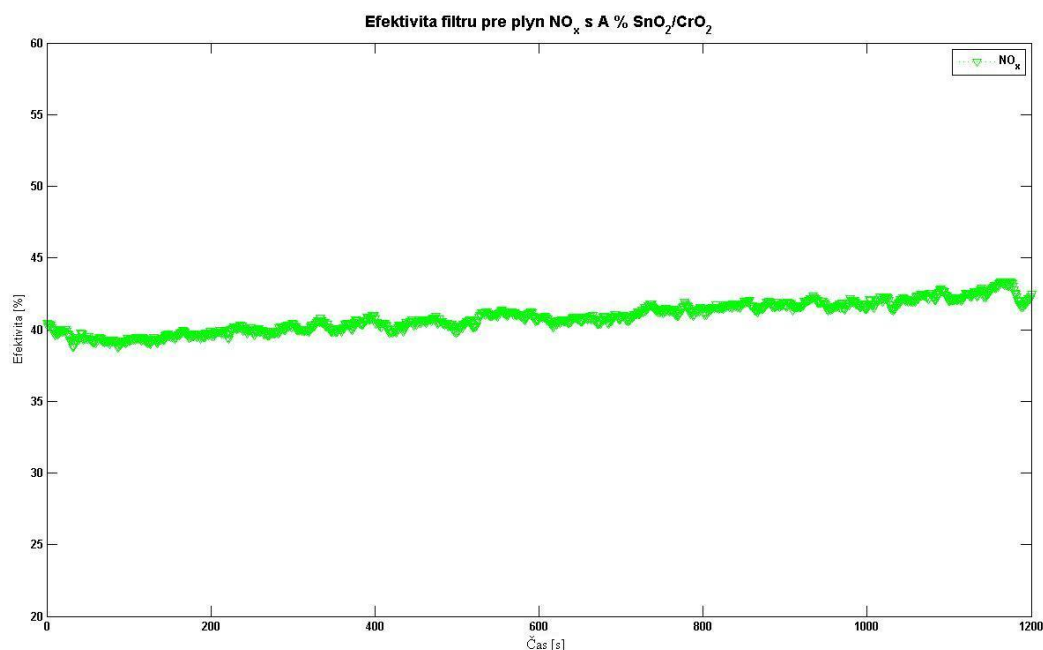
Bol meraný a vyhodnotený filter s koncentráciou B % častíc. Grafické znázornenie efektivity všetkých zložiek plynov viz príloha č. 1 (Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom B % SnO₂/CrO₂). Priemerné hodnoty efektivity zložiek plynov sa nachádzajú v tab. 6, kap. 4.2.2. Pri tejto koncentrácii bol miernejší nárast efektivity pre zložky plynov: CO o 1,92 %; CO₂ o 1,2 % a NO_x o 1,94 %.



Graf 12 Efektivita filtru pre zložku CO emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu A %.



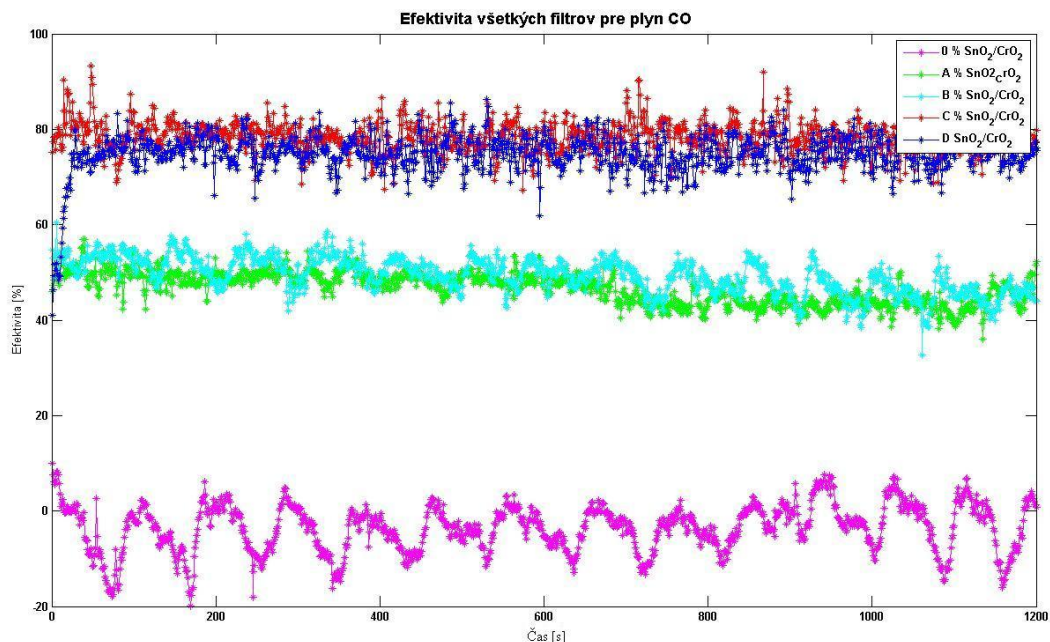
Graf 13 Efektivita filtru pre zložku CO_2 emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu A %.



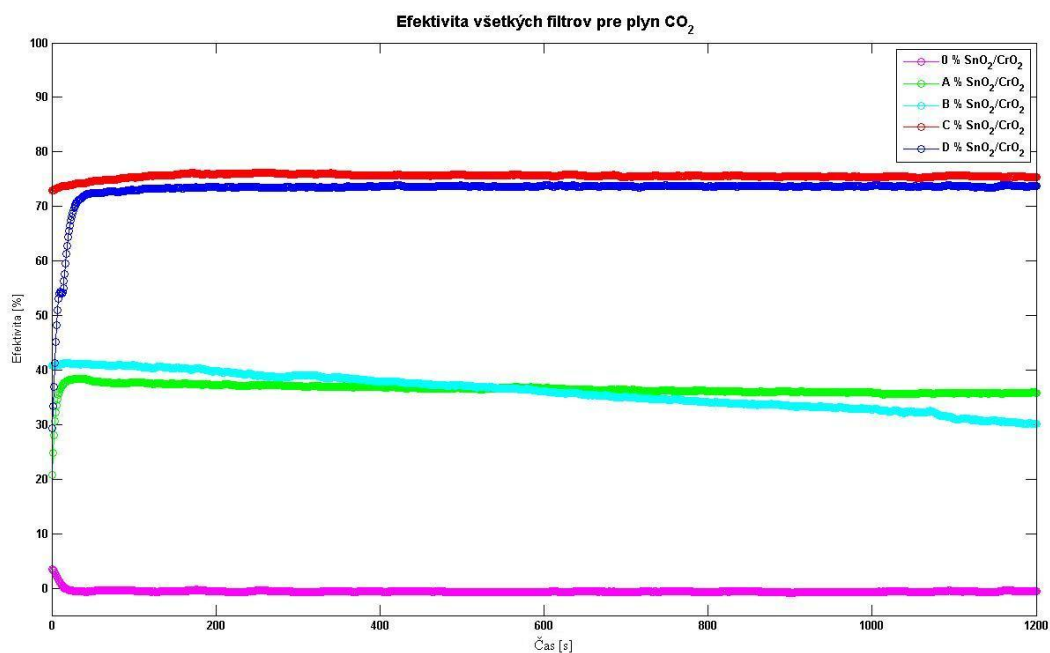
Graf 14 Efektivita filtru pre zložku NO_x emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu A %.

Grafické vyhodnotenie efektivity zložiek plynov pre filter s koncentráciou C % častíc sa nachádza v prílohe č. 2 (Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom C % SnO₂/CrO₂). Priemerné hodnoty efektivity sa nachádzajú v tab. 6, kap. 4.2.2. Nárast efektivity je výrazný oproti efektivity filtru s obsahom B % častíc, tzn. efektivita pre zložky plynov je lepšia: CO o 29,88 %; CO₂ o 40,52 % a NO_x o 34,98 %. S porovnaním efektivity filtru obsahujúci A a B % častíc je efektivita význačná. Taktiež bolo graficky spracovaná koncentrácia filtru s D % častíc. Grafické vyhodnotenie efektivity pre zmesi plynov sa nachádzajú v prílohe. č. 3 (Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom D % SnO₂/CrO₂). Priemerné hodnoty efektivity sa nachádzajú v tab. 6, kap. 4.2.2. Rozdiel medzi efektivitou D a C % filtru je záporný, tj. efektivita pri tejto koncentrácii mierne poklesla. Jednotlivé zložky plynov sú menšie: CO o -3,56 %; CO₂ o -2,4 % a NO_x o -1,88 %. Grafické znázornenie efektivity zložiek plynov pre všetky testované filtre, tj. 0 – D % obsahom katalytických častíc sa nachádzajú v grafe 15 pre plyn CO, 16 pre plyn CO₂ a 17 pre plyn NO_x. V týchto grafov je vynesená krivka pre filter bez prítomnosti katalytických častíc. Bolo prevedené z dôvodu, aby katalytická efektivita filtrov s prítomnosťou častíc bola viditeľná. Taktiež je patrné z grafov, že krivky pre koncentrácie A, B % častíc sú blízko seba, efektivita nie je až tak rozdielna. Krivky pre koncentrácie C, D % častíc oproti krivkám pre

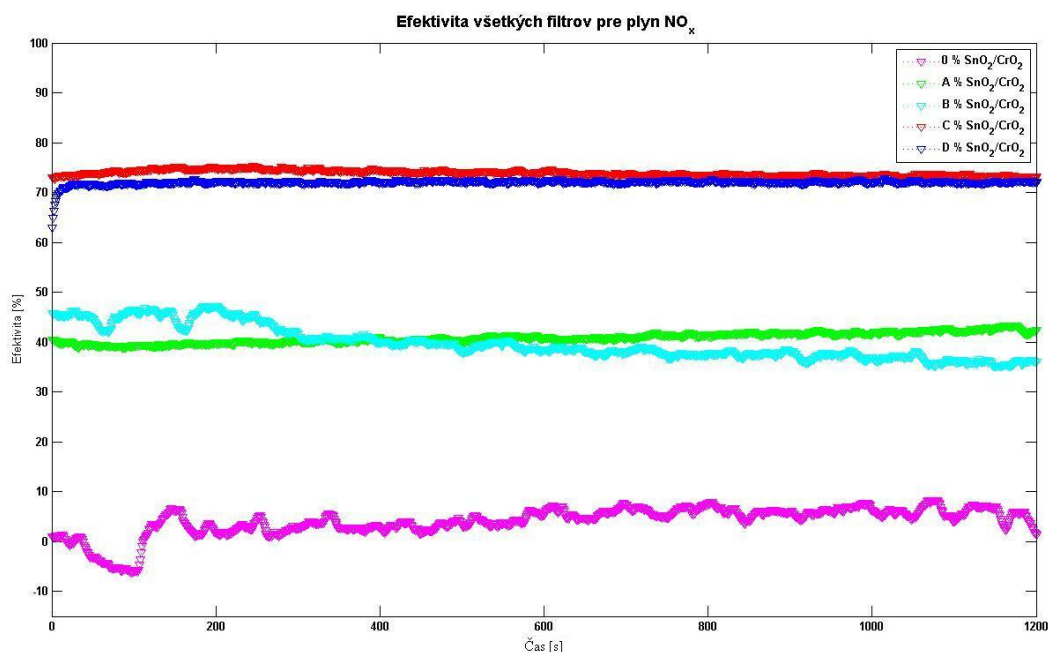
koncentraciu A, B % sú od seba viditeľne vzdialené. Je tam značný nárast efektivity. Krivky sú rovnako usporiadané v grafe 15, 16, 17 od najnižšiu po najvyššiu efektivitu následovne:

$$0 \% < 1 \% < 2 \% < 4 \% < 3 \%$$


Graf 15 Efektivita všetkých filtrov pre zložku plynu CO.



Graf 16 Efektivita všetkých filtrov pre zložku plynu CO₂.



Graf 17 Efektivita všech filtrů pro složku plynu NO_x.

Tab. 6 Priemerná efektivita filtrů pro všetky složky plynů.

Koncentrace kat. částic SnO ₂ /CrO ₂ [%]	Priemerná efektivita složky plynu [%]		
	CO	CO ₂	NO _x
0	-3,61	-0,56	4,0
A	46,70	36,24	40,85
B	48,62	35,04	38,91
C	78,50	75,56	73,89
D	74,94	73,16	72,01

V závěre vyhodnocení všech testovaných filtrů se dospělo k verdiktu, že filter o koncentrací katalytických C % částic má nejlepší efektivitu pro všechny složky plynů (CO, CO₂, NO_x).

Záver

Táto predkladaná práca splňuje ciele diplomovej práce. Pomocou vybranej metódy modifikácie polyuretánových vlákien a technológie Nanospider sa podarilo získať filtračný materiál vhodný pre katalytickú čistenie vzduchu.

Vzorky všetkých vyrobených obsahujúcich koncentrácie oxidov kovov vykazovali vysokú katalytickú efektivitu na plyny zo spaľovacieho motoru. Na základe získaných výsledkov z merania katalytickej efektivity, rozsahu priemerov vlákien a pomocou chemickej analýzy, ktorá podala informácie o prítomnosti katalytických častíc na povrchu vlákien bola zistená optimálna koncentrácia častíc v polyuretánovom roztoku.

Z výsledkov merania a grafického vyhodnotenia dát boli porovnávané jednotlivé efektivity filtrov 0, A, B, C, D % častíc medzi sebou. Nanovláknenný filter bez prítomnosti častíc v priebehu testovania nevykazoval žiadnu katalytickú aktivitu ani adsorpciu pre plynné zložky. Nanovláknenný filter s koncentráciou A % častíc vykazoval katalytickú účinnosť, ktorá bola pre jednotlivé zložky plynov: $E_{CO} = 46,7 \%$; $E_{CO_2} = 36,24 \%$; $E_{NO_x} = 40,85 \%$. Pre filter s obsahom B % častíc vykazoval vyššiu katalytickú účinnosť oproti filtru s A % častíc pre všetky zložky plynov: CO o 1,92 %; CO_2 o 1,2 %, a NO_x o 1,94 %. Filter s obsahom C % katalytických častíc mal oproti filtru A, B % význačne lepšiu katalytickú účinnosť. Nárast katalytickej efektivity oproti filtru s B % častíc bola pre jednotlivé zložky plynov : CO o 29,88 %; CO_2 o 40,52 % a NO_x o 34,98 %. Ale filter, ktorý obsahoval D % katalytických častíc mal katalytickú efektivitu menšiu oproti filtru s obsahom C % častíc. Efektivita filtru pre jednotlivé zložky bola menšia: CO o - 3,56 %; CO_2 - 2,4 % a NO_x o -1,88 %. Na základe poklesu katalytickej účinnosti daného filtru bolo týmto meraním nájdená vhodná koncentrácia častíc a neboli zvolené filtre s vyššou koncentráciou častíc, pretože sa predpokladá, že so vzrastajúcou koncentráciou bude klesať katalytická účinnosť filtrov.

Na záver možno zhodnotiť, že filter s obsahom C % častíc najväčšiu katalytickú účinnosť pre všetky zložky plynov zo spaľovacieho motoru oproti filtrom s 0, A, B, D % častíc.

Zoznam literatúry

- [1] Absorpce. Dostupné z <http://ped/chi/chi.ii.text.k23.absorpce.pdf>. [citované 12.10. 2012].
- [2] Absorption whit chemical reaction. Dostupné z <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/escape17/papers/T5-588.pdf>. [citované 13. 12. 2001].
- [3] Adsorpce. Dostupné z <http://www.vscht.cz/uchi/ped/bc05/12.absorpce.pdf>. [citované 29. 12. 2012].
- [4] Analyzátory kouřových plynů. Dostupné z http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=45410. [citované 29. 04. 2013].
- [5] Andrady., A., A. Science and technology of polymer nanofibers. USA: New Jersey, 2008. ISBN 978-0-471-79059-4.
- [6] Aplikace Dostupné z <http://www.elmarco.cz/aplikace/aplikace/>. [citované 12. 11. 2012].
- [7] Bezpečná nanovlákná. Dostupné z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_12_1009-1016.pdf. [citované 12. 12. 2012].
- [8] Boreskov Institute of Catalysis. Dostupné z <http://www.en.catalysis.ru/>. [citované 12. 12. 2012].
- [9] Catalytic purification of waste gases from oxide sof nitrogen and carbon. Dostupné z <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2000-1-7.pdf>. [citované 12. 12. 2012].
- [10] Cenzig, F., Jirsak, O. The Effect of Salt on the Roller Electrospinning of Polyurethane Nanofibers. *Fibers and Polymers* 2009. Vol. 10, No.177-184.
- [11] Čapek, L. Úloha katalýzy v ochraně životního prostředí. Dostupné z <http://www.primat.cz/upce-fcht/predmety/uloha-katalyzy-v-ochrane-zp-q42340/prezentace-m185821/nelzestahnout/>. [citované 03. 10. 2013].
- [12] Český hydrometeorologický ústav. Dostupné z <http://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr10cz/kap11.htm>. [citované 29. 11. 2012].
- [13] Dual effect of CuO particles on electrospinnig process and properies of polyurethane nanofibers. Dostupné z <http://www.nanocon.eu/files/proceedings/04/reports/766.pdf>. [citované 03. 10. 2013].
- [14] Ekologie – Chraňme nás svět...Dostupné z <http://ekologie.webz.cz/ovzdusi.html/>. [citované 12. 01. 2013].
- [15] Fišera, R., Králik, M. Katalyzátory na báze organických polymérov, ich výhody a nevýhody, príprava a priemyselné aplikácie. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 1997. s421 – 426.
- [16] Floriano, E., Geraldob, V. Evaluation of Bulk and Surfaces Absorption Edge Energy of Sol-Gel-Dip-Coating SnO2 Thin Films. São Paulo: State University of São Paulo, Journal of Materials Research, 2010.

-
- [17] FT-IR spektrometrie plyných polutanů. Dostupné z <http://www.jh-inst.cas.cz/~ftirlab/polutanty>. [citované 12. 10. 2012].
- [18] Germain, J., E. Heterogenní katalýza. Státní nakladatelství technické literatury
- [19] Ginzel, H., Šturma, J. Metodika zkoušek č. MP-04-95. Měření koncentrace oxidu uhelnatého ve výfukových plynech spalovacích motorů infračerveným analyzátozem. Liberec: TUL, 2011.
- [20] Hasal, P., Schreiber, I., Šnita, D., a kolektiv. Chemické inženýrství I. Praha: VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-002-7.
- [21] Hemerka, J. Filtrace atmosférického vzduchu. Praha: ČVUT. vid. 1. 2011. ISBN. 978-80-01-04902-0
- [22] Historie chemie. Dostupné z <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/hist/tov/katalyza.html>. [citované 12. 04. 2012].
- [23] Hovorka, F. Technologie chemických látek. Praha: VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-588-9.
- [24] Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol. Dostupné z <http://research.ncku.edu.tw/re/articles/e/20080104/5.html>. [citované 24. 11. 2012].
- [25] Ideas, Inventions And Innovations. Dostupné z <http://nanopatentsandinnovations.blogspot.cz/2010/05/nanofibers-for-protection-against.html>. [08. 02. 2013].
- [26] Introduction to the theory concerning CO oxidation over platinum group metals. Dostupné z <https://openaccess.leidenuniv.nl/bitstream/handle/1887/4952/02.pdf?sequence=6>. [citované 22. 10. 2012].
- [27] Janalík, J. Viskozita tekutin a její měření. Ostrava: VŠB-TU. 2010. skripta
- [28] Jednoduché teoretické úvahy ke zvlákňování nanovláken. Dostupné z http://www.nanocon.eu/files/proceedings/nanocon_09/Lists/Papers/115.pdf. [07. 05. 2013].
- [29] Katalytické a filtrační materiály II. Dostupné z <http://projekt150.havels.cz/node/134>. [citované 02. 01. 2013].
- [30] Kinetika chemických reakcí. Dostupné z <http://www.kmti.szm.com/ch-p4.pdf>. [citované 02. 21. 2013].
- [31] Langmuirova adsorpční izoterma. Dostupné z http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/langmuirova_adsorpni_izoterma.html. [citované 02. 10. 2012].
- [32] Langmuir-Hinshelwood Mechanismus. Dostupné z http://www.uni-giessen.de/pci/Homepage_Over/Aktuelles/LH_Mech.html. [citované 02. 12. 2012]
- [33] Legislativa životního prostředí. Dostupné z <http://www.environet.sk/?M=9&lang=sk>. [citované 09. 11. 2012].
-

- [34] Nanotechnology in Textiles. Dostupné z http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3058#Nanomaterials_Used_in_Textiles. [01. 02. 2013].
- [35] Obalová L., Bernauer, B. Katalytický rozklad oxidu dusného. Chem. listy, 255-259 (2003). VŠB-TU
- [36] Ochrana ovzduší. Dostupné z <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/1ZOZP/ovzdusi/viden.htm/>. [citované 10. 01. 2013].
- [37] Pančenkův G., M., Lebeděv, B., P. Chemická kinetika a katalýza. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964.
- [38] Physical Characteristics of Titania Nanofibers Synthesized by Sol-Gel and Electrospinning Techniques. Dostupné z <http://www.jeffjournal.org/papers/Volume5/5.1.6Chase2.pdf>. [citované 12. 03. 2013].
- [39] Polymeric nanofibers containing solid nanoparticles prepared by electrospinning and their applications. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008006>. [citované 13. 03. 2013].
- [40] Polyurethanes. Dostupné z <http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes>. [citované 18. 04. 2013].
- [41] Průmyslová katalýza. Dostupné z http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/Prumyslova_katalyza.pdf. [citované 03. 11. 2012].
- [42] Přechodné kovy v organické chemii. Dostupné z <http://uoch.vscht.cz/cz/download/Kovy.pdf>. [citované 03. 11. 2012].
- [43] Rizika nanočástic pro zdraví a jak jim čelit. Dostupné z <http://www.enviweb.cz/clanek/gmo/58528/rizika-nanocastic-pro-zdravi-a-jak-jim-celit>. [12. 03. 2013].
- [44] Robertson, J., Falabretti, B. Handbook of Transparent Conductors. Electronic Structure of Transparent Conducting Oxides. London: Springer Science & Business Media, 2010. ISBN 978-1-4419-1637-2.
- [45] Růžicková, J. Elektrostatické zvlákňování nanovláken. Liberec: TUL, 2004. ISBN 80-7083-867-1.
- [46] Studium hladinového elektronického zvlákňování. Dostupné z http://dsp.vscht.cz/konference_matlab/MATLAB08/prispevky/065_kula.pdf. [citované 03. 11. 2012].
- [47] Takáts, M. Měření emisí spalovacích motorů. Praha: ČVUT, 1987. ISBN 90-01-01632-3.
- [48] Technologie iontů Ag⁺. Dostupné z <http://www.antibacteria.cz/silver-code-system-ionty-stribra-ag.html>. [12. 01. 2013].
- [49] TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738807009489>. [citované 07. 12. 2012].

- [50] TiO₂ Pigment Slurrz Filtration. Dostupné z http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=SSSSSufSevTsZxtUNY_Gmx2xevUqevTSevTSevTSeSSSSSS--&fn=70-0201-8650-1.pdf. [citované 10. 12. 2012].
- [51] Toužín, J. Stručný přehled chemie prvku. Brno: Masarykova Univerzita, 2008. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [52] Trane Catalytic Air Cleaning System (TCACS). Dostupné z <http://www.trane.com/COMMERCIAL/Dna/View.aspx?i=2591>. [citované 10. 12. 2012].
- [53] Úvod do elektrostatického zvlákňování. Dostupné z http://www.ft.tul.cz/depart/knt/nanotex/5.%20prednaska%20TNA_kombinovane%20studium%20LS%20%C5%A1k.rok%202009-10_Eva%20Kostakova,%20KNT,%20FT,%20TUL.pdf. [citované 11. 12. 2012].
- [54] Vakuové a plazmochemické techniky povrchových úprav. Dostupné z <http://www.mmspektrum.com/clanek/vakuove-a-plazmochemicke-techniky-povrchovych-uprav.html>. [citované 01. 12. 2012].
- [55] Valouch, M. Adsorpce a katalýza na pevných látkách – pokroky fyziky pevných látek. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1965.
- [56] Výzkumné aktivity nanocentra NANOPIN. Dostupné z http://www.nanopin.cz/cz/cz_page02.html. [citované 09. 12. 2012].
- [57] Vzduchové filtry s nanovláknem. Dostupné z <http://www.nafigate.com/cs/section/portal/app/portal-article/detail/4420-vzduchove-filtry-s-nanovlakny>. [citované 11. 11. 2012].
- [58] Wei, Q., Xu, Q., Cai, Y. Characterization of polymer nanofiber coated by reactive sputtering of zinc. Journal of materials processing technology. vol 4.
- [59] WHO: Nejvíce znečištěné ovzduší je v Íránu, Ostrava je na tom stejně jako Paříž. Dostupné z <http://zpravy.tiscali.cz/who-nejvice-znecistene-ovzdusi-je-v-iranu-ostrava-je-na-tom-stejne-jako-pariz-101230>. [citované 22. 01. 2013].
- [60] Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2010. Dostupné z <http://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafoc/groc/gr10cz/kap11.html>. [12. 10. 2013].

Zoznam skratiek

Symbol		Jednotka
a	množstvo adsorbovanej látky	[mol.m ⁻²]
atd'	a tak ďalej	
a_m	maximálne adsorbované množstvo látky	[g, m ³]
b	adsorpčný koeficient	[-]
b_0	počiatočný adsorpčný koeficient	[-]
$č.$	číslo	
d	priemer vlákien	
d_i	číslo (počet) vlákien	
$h\nu$	Planckova konštanta	
k_a	rýchlostná konštanta adsorpcie	[-]
k_d	rýchlostná konštanta desorpcie	[-]
$kap.$	kapitola	
$max.$	maximum	
$min.$	minimum	
n	počet	
$napr.$	napríklad	
nm	nanometer	
$obr.$	obrázok	
p	tlak	[p]
s	sekunda	
s	smerodatná odchylka	
$tj.$	to jest	
$tzv.$	tak zvané	
v	variačný koeficient	
$min.$	minimum	$min.$

$max.$	maximum	
\tilde{x}	median	
\hat{x}	modus	
\bar{x}	priemer	
A, B, C, D	komlex	
Ag	striebro	
Ag^+	kation striebra	
Ag_2O	oxid strieborný	
Al	hliník	
A_n	aritmetický priemer vlákien	[nm]
Ar	argón	
A_w	váhový priemer vlákien	[nm]
Bi_2O_3	oxid bismutý	
Br	bróm	
C	uhlík	
CDV	Centra dopravného výskumu	
Ce	kritická koncentrácia	
$C_{FU.}$	koeficient zjednotenia vlákien	[-]
CH_4	metán	
C_2H_4	ethylen	
C_3H_6	propylen	
C_mH_n	chemický vzorec benzínu	
C_xH_y	uhl'ovodíky	
C_2H_5OH	ethanol	
Cl^-	anión chlóru	
CLA	chemilumiscenčný analyzátor	
Co	kobalt	
Co_2O_3	oxid kobalnitý	

CO	oxid uhoľnatý	
CO_2	oxid uhľičitý	
CO_x	oxidy uhlíku	
Cr	chróm	
CrO_2	oxid chrómičitý	
CrO_3	oxid chrómový	
Cr_2O_3	oxid chromitý	
CS_x	sulfidy uhlíku	
Cu	meď	
$CuCl_2$	chlorid mednatý	
CuO	oxid medničitý	
CuO_2	oxid mednatý	
ČEZ	České energetické závody	
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav	
ČR	Česká republika	
DMF	dimethylformamid	
E	efektivita	[%]
E_A	aktivačná energia	[kJ.mol ⁻¹]
E_{AK}	energia vzniknutého produktu	
EDS	energiové disperzný spekter	
<i>E. coli</i>	Escherichia coli	
EÚ	Europská únia	
Fe	železo	
FeC_3	uhlík železitý	
FeO	oxid železničitý	
$\Delta G.$	Gibbsova energia	[kJ.mol ⁻¹]
$G_{1,2}$	koncentrácia plynu	[%; ppm]
H_2	vodík	

H^+	kation vodíku	
ΔH	entalpia	[kJ.mol ⁻¹]
Hg	ortuť	
H_2O	voda	
$HCOOH$	kyselina mravenčia	
HDP	hrubý domáci produkt	
HNO_3	kyselina dusičná	
H_2SO_4	kyselina sirova	
IRZ	Integrovaný register znečisťovania životného prostredia	
$Kat.$	katalyzátor	
Kr	kryptón	
M_k	krútiaci moment	[Nm]
MnO	oxid mangantý	
MnO_2	oxid manganičitý	
MoO_3	oxid molibnový	
MVK	Mars van Krevelen mechanizmus	
$-N<$	amino skupina	
N_2	dusík	
Na^+	kation sodíku	
$NaCl$	chlorid sodný	
NaH_2PO_4	dihydrogenfosforečnan sodný	
$NaOH$	hydroxyd sodný	
NH_3	amoniak	
NiO	oxid nikelnatý	
NO_x	oxidy dusíku	
NO_x	oxidy dusíku	
O_2	kyslík	

O_3	ozón	
OH	hydroxylový anión	
PAL	povrchovo aktívne látky	
PdO_x	oxidy paládia	
PbO	oxid paladnatý	
PM	pevné častice	
PU	polyuretán	
Pt	platina	
Q	adsorpčné teplo	
Q	počet obsadených miest	
$(I - Q)$	počet voľných miest	
R	plynová konštanta	
Ru	ruthenium	
S	entropia	[J.K.mol ⁻¹]
SEM	elektronový rastrovací mikroskop	
$-SH$	sulfanyová skupina	
SiO_2	oxid kremičitý	
SnO_2	oxid ciničitý	
SO	oxid sirnatý	
SO_x	sulfidy uhlíku	
T	termodynamická teplota	[K]
$TEAB$	tetraethylammonium brómide	
$TEOS$	tetrahoxysilan	
Ti	titan	
TiO_2	oxid titaničitý	
$TMOS$	tetramethoxysilan	
TZL	tuhé znečisťujúce látky	
VOC	tekavé organické látky	

V_2O_5	oxid vanadičitý
WO_3	oxid wolfranový
<i>WHO</i>	Svetová zdravotná organizácia
<i>Xe</i>	xenón
<i>Zn</i>	zinok
ZnO	oxid zinatý
ZnO_2	oxid ziničitý
γ	gama
μ	mí
κ	kapa

Zoznam obrázkov

Obr. 1 Emisie znečisťujúce ovzdušie.

Obr. 2 Grafické znázornenie emisií z jednotlivých kategórií v roku 2007 až 2010.

Obr. 3 Langmuirova adsorpčná izoterma.

Obr. 4 Diskontinuálna adsorpčná kolóna.

Obr. 5 Priebeh chemickej reakcie.

Obr. 6 Etapy heterogénnej katalýzy na pevnom povrchu.

Obr. 7 Reakcia oxidu uhoľnatého (CO) na kovovom povrchu – ruthenium (Ru).

Obr. 8 Schematické znázornenie Mars Van Krevelen mechanizmu.

Obr. 9 Schéma elektrostatického zariadenia - zvlákňovanie z trysky.

Obr. 10 Princíp tvorby nanovláken elektrostatickým zvlákňovaním, tvorba vlákien pomocou valca.

Obr. 11 Štruktúra vlákien.

Obr. 12 Schéma modifikácie vlákien - pridaním častíc do reakčnej nádoby.

Obr. 13 Aplikácia častíc z polymérneho roztoku do nanovláken pomocou elektrostatického zvlákňovania. [9]

Obr. 14 Vrstva TiO₂ pripravená metódou sol–gel.

Obr. 15 Povrch Zn povlaku na polyamidu 6.

Obr. 16 Usporiadanie filtrov v klimatizačnej jednotke.

Obr. 17 Polyuretánový filter z nanovláken obsahujúce častice CuO pri rozdielnej koncentrácii.

Obr. 18 Nanovlákná pokryté na povrchu časticami Ag₂O.

Obr. 19 Molekulová štruktúra SnO₂.

Obr. 20 Molekulová štruktúra CrO₂.

Obr. 21 Rotačný viskozimeter HAAKE Roto Visco I.

Obr. 22 Schéma elektrostatického zariadenia, technológia Nanospider.

Obr. 23 Elektrostatické zariadenie v reálu.

Obr. 24 Polyuretánová nanovrstva.

Obr. 25 Štruktúra polyuretánovej nanovrstvy obsahujúce kat. častice SnO_2 a CrO_2 : a) A % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$, b) B % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$, c) C % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$, d) D % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$.

Obr. 26 Zloženie polyuretánových vlákien, záber z EDS mikroskopu.

Obr. 27 Zloženie polyuretánových vlákien obsahujúce SnO_2CrO_2 : a) A % častíc, b) B % častíc.

Obr. 28 Zloženie polyuretánových obsahujúce SnO_2CrO_2 : a) C % častíc, b) D % častíc.

Obr. 28 Zostava analyzátorov na meranie plynov.

Obr. 29 Filtračná komora.

Obr. 30 Schéma meracej trate.

Obr. 31 Odberne miesto meraných plynov.

Zoznam grafov

Graf 1 Závislosť viskozity na častic pri gradientu rýchlosti 2000 l/s.

Graf 2 Priemerná viskozita všetkých polymérnych roztokov v závislosti na koncentrácii častíc pri gradientu rýchlosti 2000 l/s.

Graf 3 Histogram pre priemer vlákien z polyuretánu.

Graf 4 Histogramy priemerov vlákien pre koncentráciu $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ častíc : a) A % katalytických častíc, b) a B % katalytických častíc.

Graf 5 Histogramy priemerov vlákien pre koncentráciu $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ častíc : a) C % katalytických častíc, b) a D% katalytických častíc.

Graf 6 Interpolácia dát pre koncentráciu 0 % pri testovaní plynom CO.

Graf 7 Zmena koncentráte CO v priebehu testovania pre koncentráciu 0 %.

Graf 8 Efektivita filtru pre zložku CO emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu 0 %.

Graf 9 Efektivita filtru pre zložku CO_2 emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu 0 %.

Graf 10 Efektivita filtru pre zložku NO_x emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu 0 %.

Graf 11 Zmena koncentrácia CO v priebehu testovania pre koncentráciu A %.

Graf 11 Zmena koncentrácia CO v priebehu testovania pre koncentráciu A %.

Graf 12 Efektivita filtru pre zložku CO emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu A %.

Graf 12 Efektivita filtru pre zložku CO emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu A %.

Graf 13 Efektivita filtru pre zložku CO_2 emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu A %.

Graf 14 Efektivita filtru pre zložku NO_x emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu A %.

Graf 15 Efektivita všetkých filtrov pre zložku plynu CO.

Graf 16 Efektivita všech filtrů pro složku plynu CO_2 .

Graf 17 Efektivita všech filtrů pro složku plynu NO_x .

Zoznam tabuliek

Tab. 1. Porovnanie medzi fyzikálnou a chemickou adsorpciou.

Tab. 2. Rozdelenie vyskytujúcich sa nanovláken v špecifických oblastiach využitia.

Tab. 3. Parametre vlákien k jednotlivým koncentráciám častíc $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$.

Tab. 4. Parametre vlákien obsahujúce kat. častice $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ A a B %.

Tab. 5. Dáta z analyzátoru pre interpoláciu (polyuretánový filter).

Tab. 6. Priemerná efektivita filtrov pre všetky zložky plynov.

Zoznam príloh

Príloha č. 1 Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom B % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$

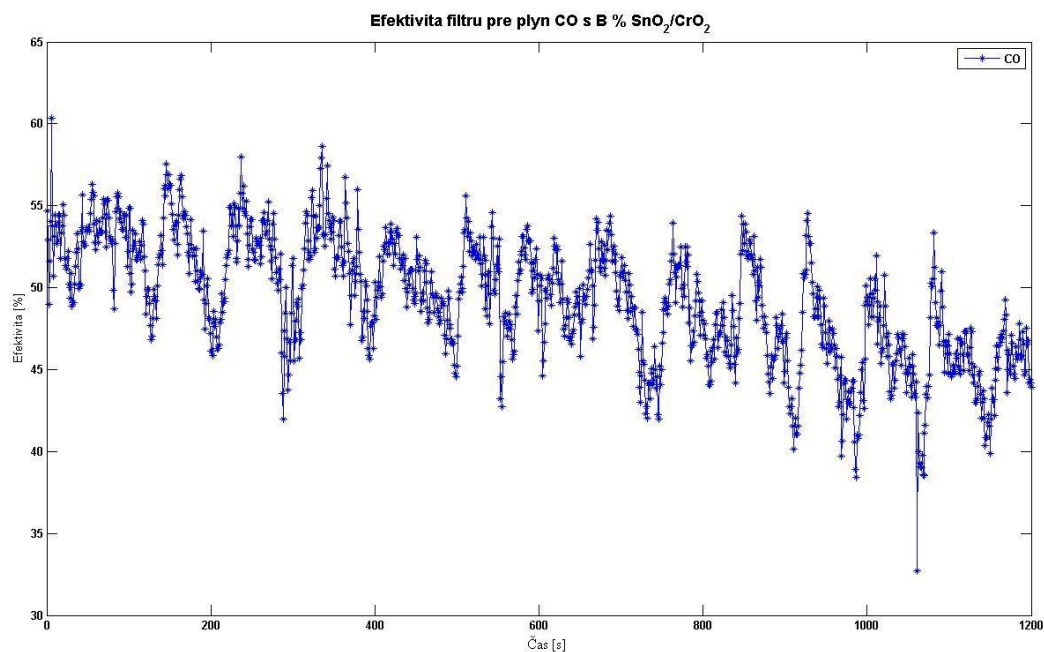
Príloha č. 2 Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom C % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$

Príloha č. 3 Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom D % $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$

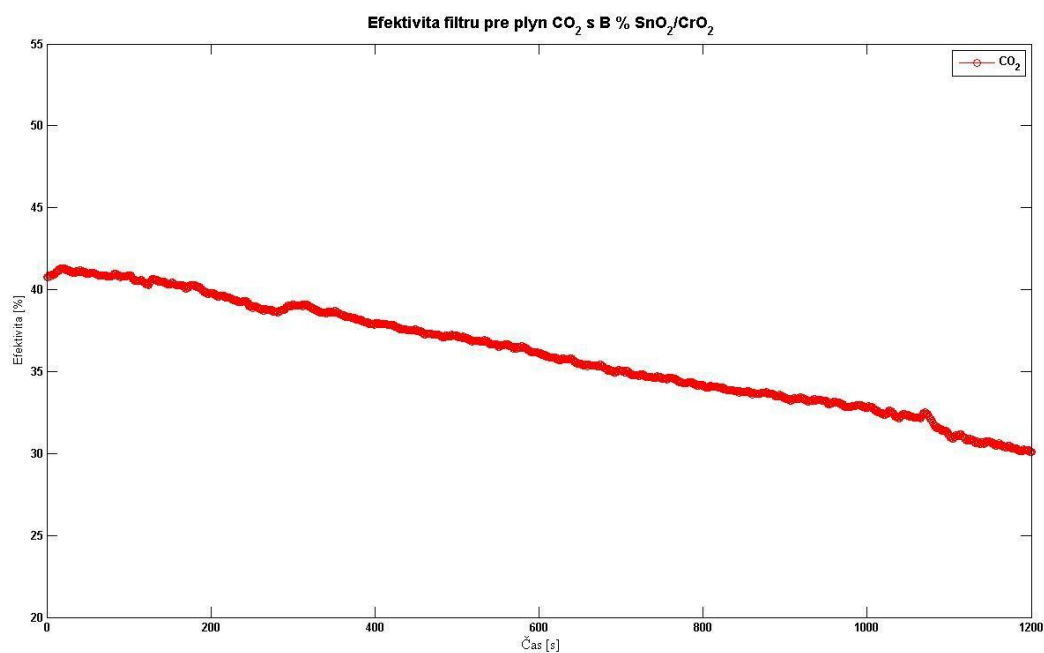
PRÍLOHY

Príloha č. 1

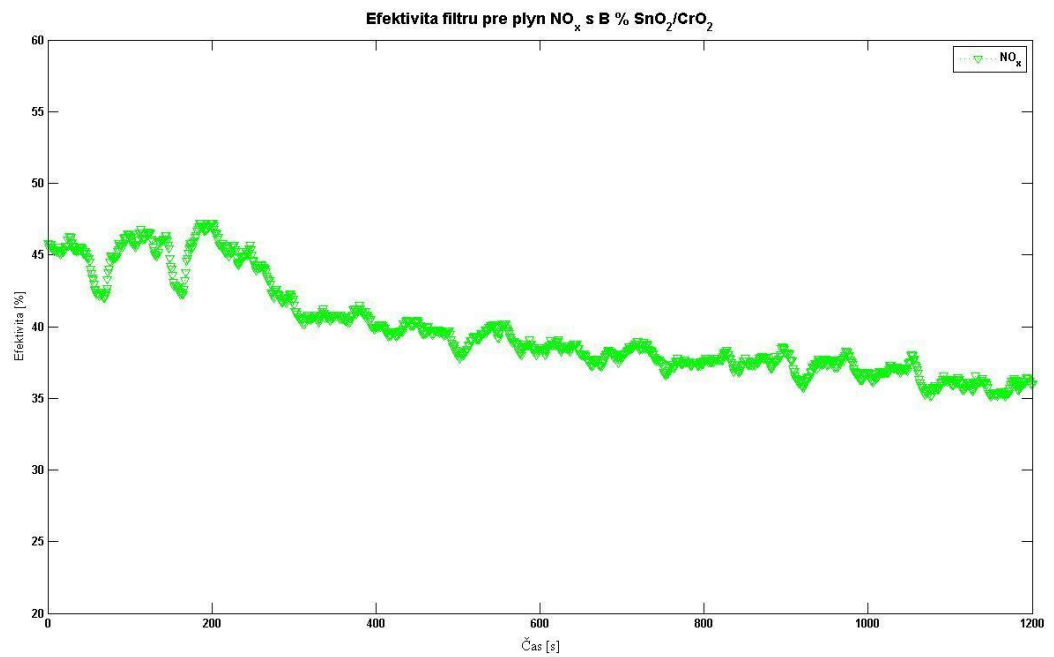
*Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom B %
SnO₂/CrO₂*



Graf 1 Efektivita filtru pre zložku CO emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu B %.



Graf 2 Efektivita filtru pre zložku CO_2 emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu B %.

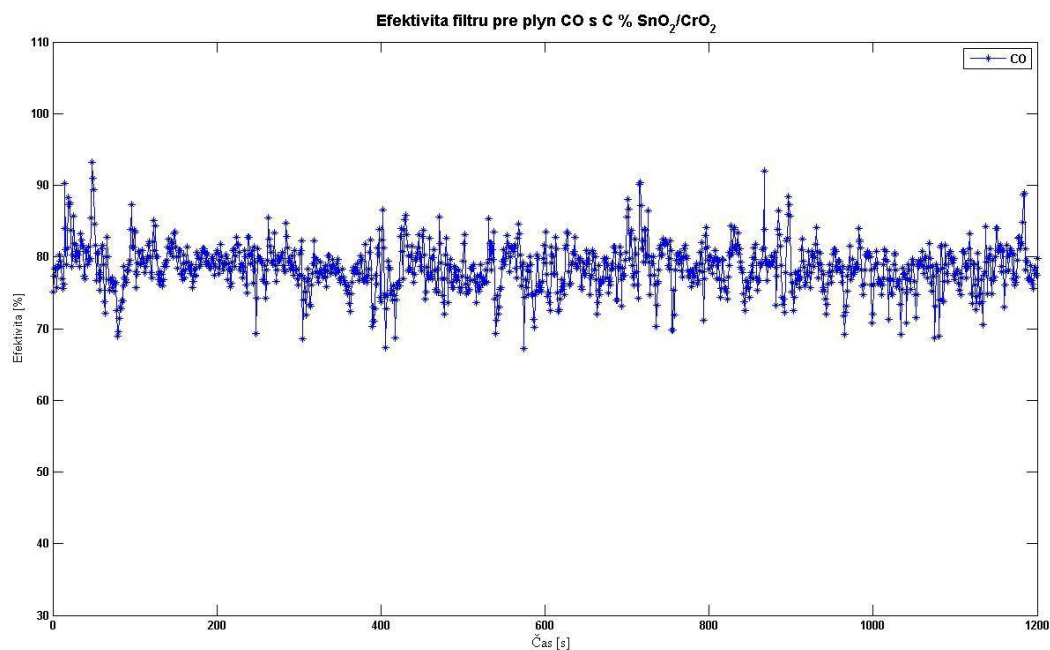


Graf 3 Efektivita filtru pre zložku NO_x emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu B %.

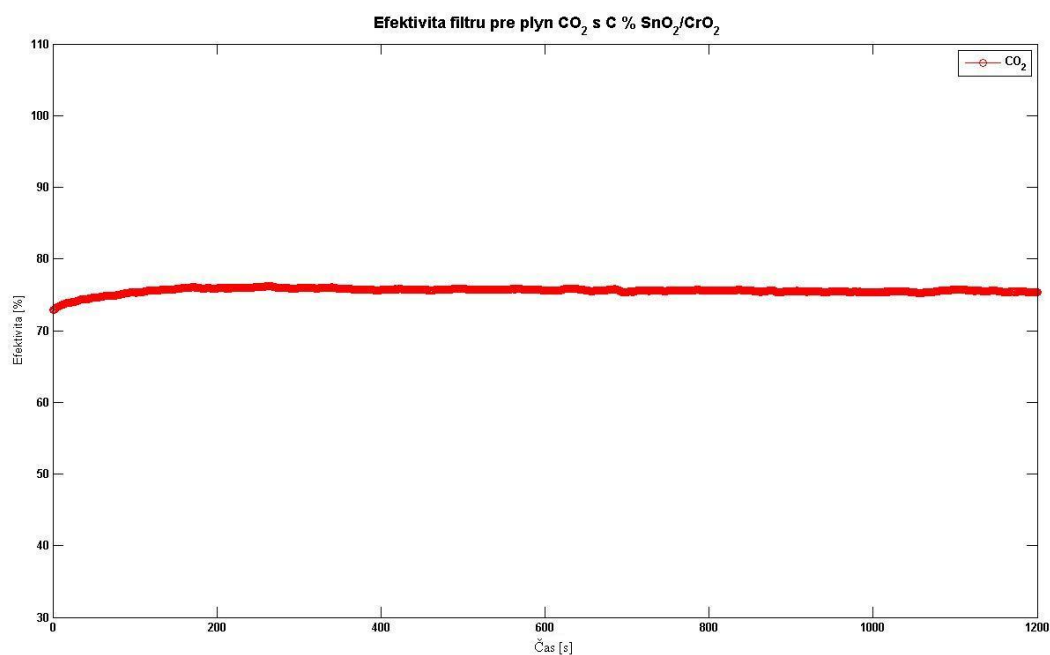
Príloha č. 2

Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom C %

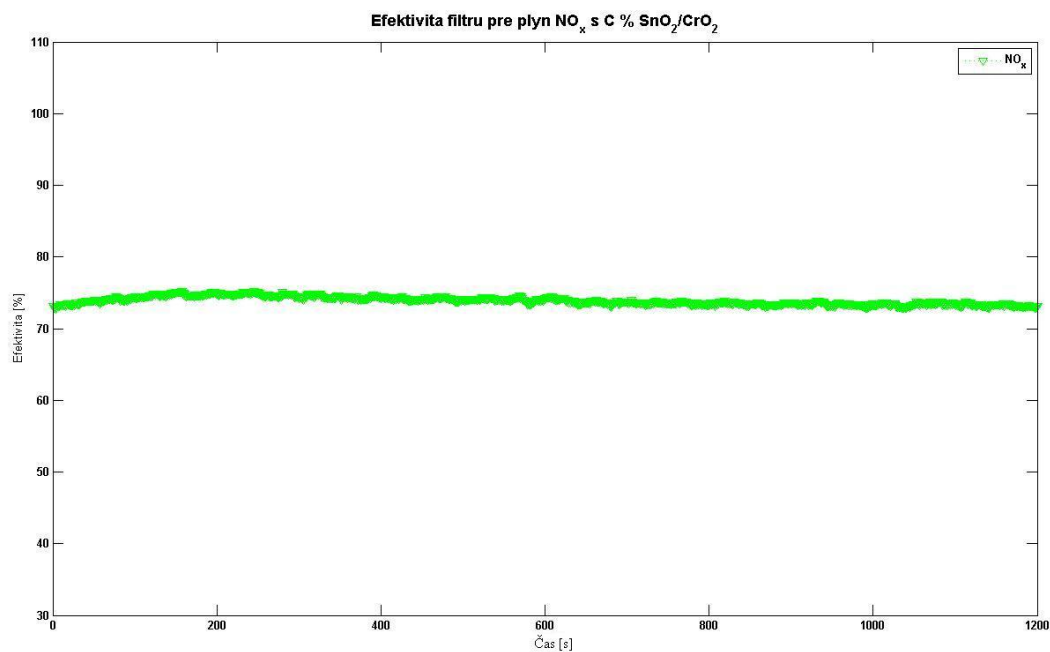
SnO₂/CrO₂



Graf 4. Efektivita filtru pre zložku CO emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu C %.



Graf 5. Efektivita filtru pre zložku CO₂ emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu C %.

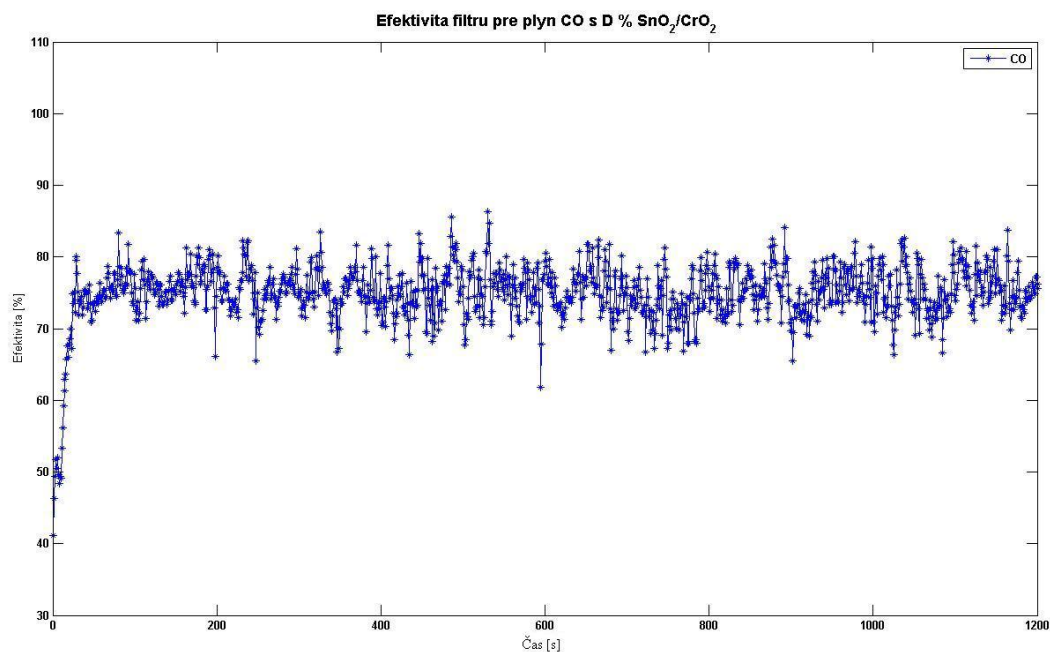


Graf 6. Efektivita filtru pre zložku NO_x emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu $C\%$.

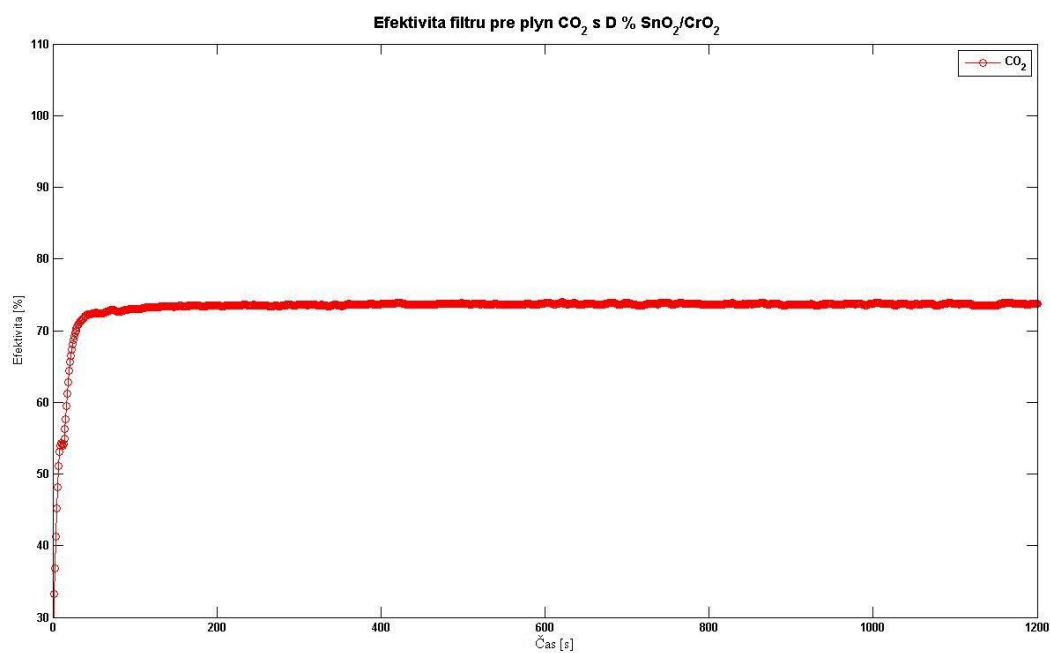
Príloha č. 3

Grafické spracovanie efektivity plynov pre filter s obsahom D %

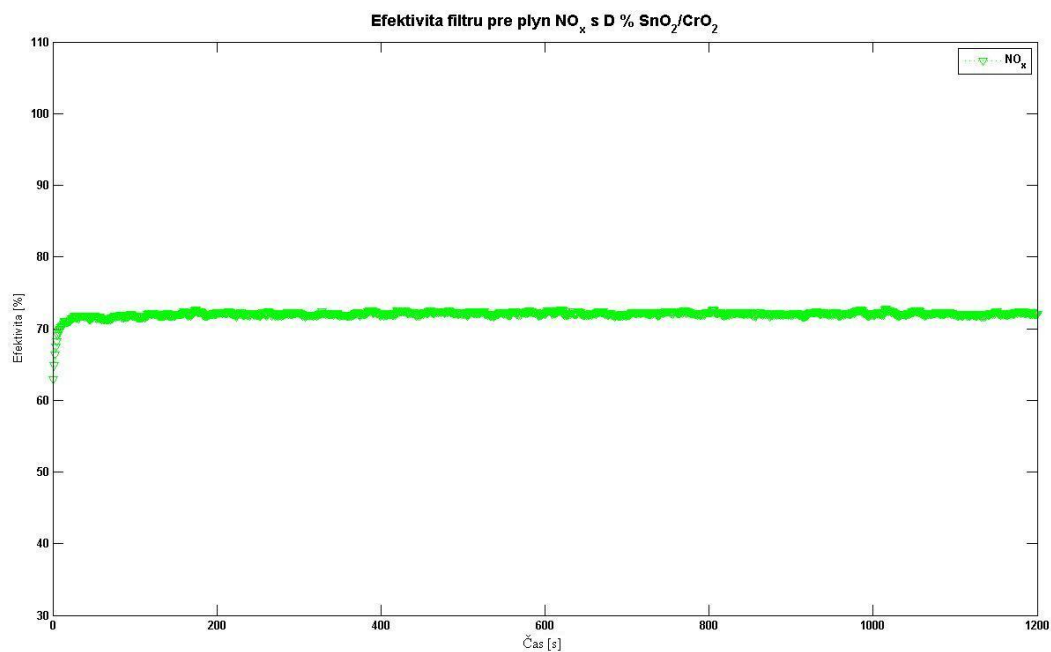
SnO₂/CrO₂



Graf 7. Graf 3 Efektivita filtru pre zložku CO emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu D %.



Graf 8. Graf 3 Efektivita filtru pre zložku CO_2 emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu D %.



Graf 9 Efektivita filtru pre zložku NO_x emisnej zmesi v priebehu testovania pre koncentráciu D %.

